

BREVET D'INVENTION

P.V. n° 135.173

N° 1.551.400

Classification internationale : C 09 b // D 06 p

Colorants azo-pyrimidiniques et leur préparation.

Société dite : J. R. GEIGY S. A. résidant en Suisse.

Demandé le 8 janvier 1968, à 14^h 30^m, à Paris.

Délivré par arrêté du 18 novembre 1968.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 52 du 27 décembre 1968.)

(Demande de brevet déposée en Suisse le 9 janvier 1967, sous le n° 316/67, au nom de la demanderesse.)



La présente invention a pour objet de nouveaux colorants azo-pyrimidiniques solubles dans l'eau, leur procédé de préparation et leur application à la teinture ou à l'impression de matières organiques, en particulier de fibres textiles contenant des polyamides. Elle concerne également, en tant que produits industriels nouveaux, les matières organiques qui ont été teintées ou imprimées avec ces colorants.

La demanderesse a trouvé que l'on obtient des colorants azo-pyrimidiniques hydro-solubles, ayant un grand intérêt du point de vue technique, en copulant des diazoïques ou des tétrazoïques de mono- ou diamines aromatiques avec un équivalent d'un composé 2.4.6-triamino-pyrimidinique copulant en position 5 et portant éventuellement des substituants supplémentaires, ou avec deux équivalents de composés 2.4.6-triamino-pyrimidiniques de ce genre, identiques ou différents, ou encore avec un équivalent d'un tel composé triamino-pyrimidinique et un équivalent d'une autre composante de copulation quelconque, puis, lorsque les composantes de copulation portent des groupes amino diazotables, en diazotant éventuellement les colorants amino-azo-pyrimidiniques obtenus et en copulant à nouveau avec une quelconque composante de copulation, les composantes mises en jeu étant choisies de telle façon que les colorants finals renferment au moins un groupe hydro-solubilisant salifiable donnant une dissociation acide dans l'eau et au moins trois noyaux non condensés l'un à l'autre.

Comme groupes hydro-solubilisants salifiables, capables de donner une dissociation acide dans l'eau, on peut envisager en particulier le groupe acide sulfonique, également le groupe acide carboxylique, des groupes sulfonamido acylés, tels que des groupes alkyl-disulfimides, aryl-disulfimides, alkyl-carbonyl-sulfimides et aryl-carbonyl-sulfimides, ainsi que des groupes sulfates, acides sulfoniques, acides phosphiniques et acides phosphoniques. Ces groupes hydrosolubilisants peuvent être portés

aussi bien par les composantes de diazotation que par les composantes de copulation.

Les conditions imposées aux teintures réalisées avec de tels colorants, en ce qui concerne la solidité au mouillé et quelquefois aussi la solidité à la lumière, supposent que les colorants azo-pyrimidiniques hydro-solubles conformes à l'invention contiennent au moins trois noyaux non condensés l'un à l'autre, dont deux au moins ont un caractère aromatique, le troisième pouvant parfois être insaturé ou alicyclique. Il peut s'agir alors aussi bien de carbocycles que d'hétérocycles.

Les diazoïques utilisés dans le procédé de l'invention peuvent dériver de n'importe quelles monoamines aromatiques diazotables, appartenant à la série carbocyclique ou à la série hétérocyclique. Les diazoïques carbocycliques peuvent appartenir par exemple à la série benzénique, naphthalénique ou anthracénique. En plus des groupes diazoniums ils peuvent porter des groupes donnant une dissociation acide dans l'eau et éventuellement d'autres substituants couramment rencontrés dans les colorants azoïques, par exemple des halogènes, tels que le fluor, le chlore ou le brome, des groupes cyano ou nitro, des groupes hydrocarbonés, en particulier des groupes alkyles inférieurs, des groupes alkyles substitués, par exemple des groupes perfluoro-alkyles, comme le groupe trifluorométhyle, des groupes hydroxy-alkyles, alcoxy-alkyles, acyloxy-alkyles, carboxy-alkyles, alcoxy-alkyles-carbonyl alkyles et cyanalkyles, des groupes éthers, de préférence des groupes alcoxy et aryloxy inférieurs, des groupes thio-éthers, tels que des groupes alkylthio inférieurs et des groupes phénylthio, des groupes acyles, tels que des groupes alcanoyles inférieurs, des groupes aroyles, alcoxy-carbonyles, aryloxy-carbonyles, alkyl-sulfonyles ou aryl-sulfonyles, des groupes aryloxy-sulfonyles, tels que des groupes phényloxy-sulfonyles, alkyl-phényloxy-sulfonyles ou halogéno-phényloxy-sulfonyles, des groupes amino éventuelle-

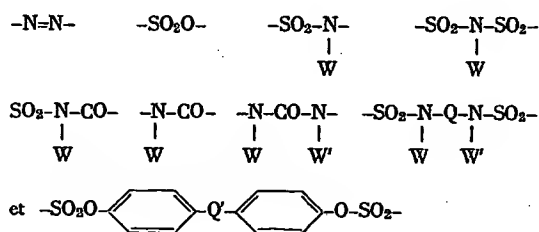
ment porteurs de groupes aliphatiques, araliphatiques, carbocycliques ou hétérocycliques, des groupes acylamino en particulier des groupes alcanoylamino et alcénoylamino inférieurs, tels que les groupes acétylamino, chloracétylamino, bromopropionylamino, acroylamino, chloracroylamino, bromacroylamino et dibromocroylamino, des groupes aroylamino, tels que des groupes benzoylamino, des groupes alcoxycarbonylamino, alkylsulfonylamino, arylsulfonylamino et N-carbacyl-N-alkylamino, des groupes carbacylamino-méthyles, tels que les groupes chloracétylamino-méthyle et chloracroylamino-méthyle, des groupes carbamyles et sulfamyles portant éventuellement un ou deux substituants à l'azote, en particulier des groupes N-alkyl-sulfamyles et N.N-diakyl-sulfamyles dont les groupes alkyles sont à bas poids moléculaire, ainsi que des groupes arylazoïques. Les groupes arylazoïques occupent alors de préférence la position para par rapport au groupe diazonium qui se trouve sur le noyau benzénique. Un noyau benzénique ainsi substitué peut faire partie d'un système cyclique condensé, par exemple d'un noyau naphthalénique ou d'un noyau benzotriazolique. Les noyaux aromatiques éventuellement présents dans les substituants énumérés ci-dessus peuvent, de leur côté, avoir une substitution du même genre.

Comme composantes de diazotation hétérocycliques on peut envisager des amines primaires diazotables, surtout des amines cycliques à 5 ou 6 maillons, en particulier des composés hétérocycliques azotés de caractère aromatique, appartenant par exemple aux séries du pyrrole, du pyrazole, du thiazole, de l'oxadiazole, du thiadiazole, du triazole, du tétrazole ou de la pyridine. On peut également utiliser des amines comportant plusieurs noyaux hétérocycliques condensés et qui contiennent alors, de préférence, un noyau benzénique condensé, comme c'est le cas par exemple pour les noyaux du benzothiazole, du benzotriazole, de l'indole, de l'indazole et de la quinoléine, éventuellement substitués. Ces composantes de diazotation hétérocycliques à un seul noyau ou à plusieurs noyaux peuvent éventuellement porter des substituants du genre précédemment décrit, que l'on rencontre ordinairement dans les colorants azoïques. en particulier des halogènes, des pseudohalogènes, tels que les groupes cyano ou thiocyano, des groupes nitro, des groupes alkyles inférieurs, alcoxy inférieurs et alkylsulfonyles inférieurs, des groupes sulfamyles éventuellement porteurs d'un ou de deux groupes alkyles inférieurs sur l'azote ainsi que des groupes arylazoïques.

Comme tétrazoïques de diamines aromatiques on utilise par exemple ceux des phénylène-diamines, des diaminodiphényles ou des composés diamino-diphényles, dont les noyaux benzéniques peuvent porter des substituants pris parmi ceux qui

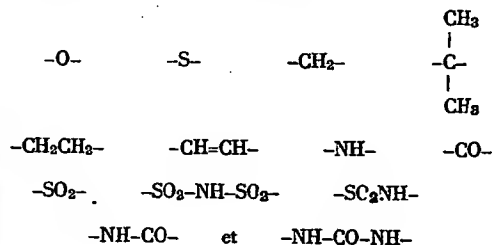
ont été mentionnés plus haut. Dans les composés diamino-diphényles les noyaux benzéniques peuvent être reliés par un pont bivalent. Ce pont peut être un atome bivalent, comme l'oxygène ou le soufre, ou un groupe bivalent. Comme groupes bivalents on citera par exemple le groupe imino substitué ou non, des restes hydrocarbonés bivalents, par exemple des restes alkylènes inférieurs, saturés ou non, tels que le groupe méthylène, le groupe 1.2-éthylène ou le groupe 2.2-propylène, le groupe 1.1-cyclohexylène ou des groupes alcénylènes inférieurs, tels que le groupe vinyène, également des restes acyles qui peuvent dériver de di-acides minéraux ou organiques. Il s'agit en particulier des restes $-CO-$, $-SO-$, et $-SO_2-$ d'acides minéraux et, par exemple, des restes d'acides dicarboxyliques aliphatiques, saturés ou non, tels que l'acide oxalique, l'acide fumarique et l'acide succinique, ou des restes d'acides dicarboxyliques cycliques, par exemple aromatiques, tels que l'acide téréphthalique, l'acide isophtalique et l'acide naphthalène-2.6-dicarboxylique.

Comme autres ponts bivalents on mentionnera par exemple les suivants :



les symboles W et W' représentant chacun l'hydrogène ou un reste alkyle inférieur et Q' un groupe alkylène contenant de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, tels que le groupe éthylène ou le groupe propylène, ou un groupe cycloalkylène, tel que le groupe cyclohexylène, ou un groupe arylène, tel qu'un groupe phénylène.

Des composés de tétrazotation particulièrement faciles à obtenir et, pour cette raison, très appréciés sont, en plus des p- et m-phénylène-diamines et des 4.4'-diamino-diphényles, les composés bis-(amino-phényliques) dont les noyaux benzéniques sont reliés par l'un des ponts suivants :



Comme diamines de ce genre on citera par exemple : les m- et p-phénylène-diamines, la benzidine, les tolidines, la dianisidine, le 4.4'-diaminostilbène, la 3.3'-diaminobenzophénone, la 4.4'-diamino-diphénylsulfone, la 3.3'-diamino-diphénylsulfone, la 2.2'-diamino-diphénylsulfone, le sulfure de bis-(p-amino-phényle), le sulfure de bis-(o-amino-phényle), le 4.4'-diamino-dibenzène-disulfimide, le 4.4'-diamino-diphényl-méthane, le 4.4'-diamino-diphényl-éthane, le 2.2-bis-(4'-aminophényl)-propane, l'éther bis-(4-amino-phénylique), la 4.4'-diamino-diphénylamine, la 4.4'-diamino-diphényl-urée, le 3.3'-diamino-dibenzène-sulfimide, le 1-amino-4-(4'-amino-benzoylamino)-benzène, ainsi que leurs produits de substitution, comme par exemple l'acide 1.4-diaminobenzène-3-sulfonique, l'acide 1.3-diamino-benzène-4-sulfonique, le 1.4-diamino-3-nitro-benzène, l'acide 4.4'-diamino-diphényl-3-sulfonique, l'acide 4.4'-diamino-diphényl-2.2'-disulfonique, l'acide 4.4'-diamino-3.3'-diméthoxydiphényl-2.2'-disulfonique, la 3.3'-diamino-4.4'-dichlorobenzophénone, l'acide 4.4'-diamino-diphénylamine-2-sulfonique, l'acide 4.4'-diamino-stilbène-2.2'-disulfonique, l'acide 4.4'-diamino-dibenzyle-2.2'-disulfonique, le sulfure de bis-(2-amino-4-chloro-phényle), la 2.2'-diamino-4.4'-dichloro-diphényl-sulfone, le 4.4'-diamino-3.3'-dichlorodiphényl-méthane, l'acide 1-amino-4-(4'-aminobenzoyl-amino)-benzène-3-sulfonique, l'acide 4.3'-diamino-diphényl-urée-3-sulfonique, et également le 2.2-bis-[4'-(2''-aminophényl-sulfonyloxy)-phényl]-propane.

Les 2.4.6-triamino-pyrimidines utilisées comme composantes de copulation peuvent porter un ou deux substituants sur chacun des atomes d'azote aminés; ces substituants peuvent être constitués de radicaux hydrocarbonés ou de restes hétérocycliques, éventuellement substitués. Deux substituants portés par le même azote peuvent être, reliés et former ainsi un cycle en incluant éventuellement d'autres hétéro-atomes, tels que l'oxygène ou l'azote.

Comme radicaux hydrocarbonés on peut envisager par exemple des groupes alkyles, linéaires ou ramifiés, contenant jusqu'à 8 atomes de carbone, de préférence de 1 à 5, des groupes cyclo-alkyles, tels que le groupe cyclohexyle, des groupes aralkyles, en particulier des groupes phénylalkyles, tels que le groupe benzyle, et des groupes aryles homocycliques, comme les groupes phényle, diphényles, phénylalkyl-phényles et naphtyles. Lorsque les radicaux hydrocarbonés aliphatiques et cyclo-aliphatiques portent des substituants, ceux-ci peuvent être par exemple les groupes hydroxyle, cyano, acide sulfonique, des groupes alcoxy intérieurs contenant de préférence de 1 à 4 atomes de carbone ou des halogènes, tels que le chlore ou le brome.

Lorsque les noyaux aromatiques des substituants

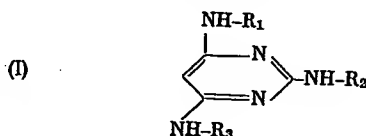
de l'azote portent des substituants supplémentaires, il s'agit de ceux que l'on rencontre ordinairement dans les colorants azoïques et qui ont été mentionnés ci-dessus, par exemple des halogènes, tels que le fluor, le chlore et le brome, le groupe nitro, des groupes alkyles inférieurs, des groupes alcoxy inférieurs, des groupes phénoxy, des groupes alkylsulfonyles inférieurs, des groupes phénylsulfonyles, des groupes alcanoylamino inférieurs, le groupe acide sulfonique et des groupes sulfamyles éventuellement porteurs d'un ou deux substituants sur l'azote, substituants choisis parmi les groupes alkyles, hydroxy-alkyle et alcoxy-alkyles inférieurs.

Comme restes hétérocycliques de l'azote aminé il faut entendre par exemple ceux qui dérivent d'hétérocycles à 5 ou 6 maillons, contenant de préférence de l'azote tertiaire, éventuellement porteurs de substituants et/ou comportant des noyaux condensés, en particulier des noyaux aromatiques. De tels hétérocycles sont par exemple la pyridine, le benzotriazole et la quinoléine.

Lorsque deux substituants portés par le même azote aminé sont reliés en un cycle, ils forment par exemple un noyau aziridine, pyrrolidine, pipéridine ou morpholine. Parmi les 2.4.6-triamino-pyrimidines utilisables selon l'invention on préfère celles dans lesquelles les azotes aminés du noyau pyrimidinique ne portent pas de substituant ou, mieux, sont monosubstitués.

Dans les colorants azo-pyrimidiniques de l'invention, le groupe acide sulfonique se trouve de préférence sur les substituants de la composante pyrimidinique. On obtient des colorants mono-azo-pyrimidiniques et disazo-pyrimidiniques particulièrement intéressants, qui se signalent, entre autres, par le fait qu'ils sont faciles à préparer et par leur grande affinité pour les fibres de polyamides, ainsi que par leur bonne stabilité dans les bains de teinture bouillants, en copulant le diazoïque d'une aryl-amine carbocyclique ou hétérocyclique, contenant éventuellement un groupe aryl-azoïque, avec des composés 2.4.6-triamino-pyrimidiniques copulables en position 5, contenant au moins un substituant arylamino et portant éventuellement d'autres substituants.

Des produits de copulation préférés dérivent donc de composés 2.4.6-triamino-pyrimidiniques répondant à la formule I :



dans laquelle l'un des symboles R_1 , R_2 et R_3 représente un reste phényle ou naphtyle éventuellement substitué, et les deux autres représentent chacun

l'hydrogène ou un groupe alkyle, cyclo-alkyle, phényl-alkyle, phényle ou naphthyle, substitué ou non.

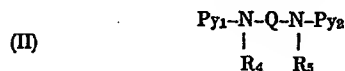
Lorsqu'un substituant de l'azote, dans la formule I, est un reste phényle ou naphthyle substitué, celui-ci contient, comme substituants préférés, des halogènes tels que le fluor ou le chlore, des groupes acides sulfoniques, des groupes alkyles inférieurs ou des groupes alcoxy inférieurs. Lorsque R_1 , R_2 ou R_3 est un reste alkyle, celui-ci contient de préférence de 1 à 4 atomes de carbone. Si ce reste alkyl porte des substituants, ceux-ci sont en particulier des groupes hydroxyliques, des groupes alcoxy inférieurs, tels que les groupes méthoxy, éthoxy et butoxy, ou des halogènes, tels que le chlore ou le brome. En tant que groupe cyclo-alkyle ou phényl-alkyle, R_1 , R_2 ou R_3 est, de préférence, le groupe cyclohexyle, un groupe méthyl-cyclohexyle ou le groupe benzyle.

Lorsque le tétrazoïque utilisé selon l'invention provient d'un composé diamino-diphénylique dont les noyaux benzéniques sont reliés directement ou par l'intermédiaire d'un groupe formant pont, on couple ce composé, de préférence, avec deux équivalents des mêmes composés 2.4.6-tri-amino-pyrimidiniques copulables en position 5 et éventuellement porteurs de substituants, la composante de copulation contenant, de préférence, au moins un reste sulfo-arylique. Dans ce but, conviennent en particulier les amino-pyrimidines de formule I dans lesquelles l'un des symboles R_1 , R_2 et R_3 est un reste sulfo-phényle, tandis que les autres représentent chacun un atome d'hydrogène ou des restes alkyles identiques.

Au lieu de faire réagir le tétrazoïque avec deux équivalents des mêmes amino-pyrimidines on peut aussi le faire réagir, dans un ordre quelconque, d'une part avec un équivalent d'un composé 2.4.6-triamino-pyrimidinique éventuellement substitué, d'autre part avec un équivalent d'un autre composé 2.4.6-triamino-pyrimidinique ou avec un équivalent d'une quelconque composante de copulation différente. Dans ce dernier cas on pourra envisager, comme autres composantes de copulation appropriées, des phénols, naphthols, 5-pyrazolones, 2.4-dihydroxy-quinoléines, 3.5-dioxo-pyrazolidines, des acides barbituriques, des dianilides de l'acide malonique, des amides d'acides acylacétiques, des amino-naphtalènes et des 5-amino-pyrazoles, qui sont capables de copuler en position voisine d'un groupe hydroxylique ou d'un groupe amino et qui peuvent porter les substituants usuels dans les colorants azoïques, que l'on a cités plus haut, en particulier des groupes acides sulfoniques.

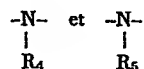
D'autres formes de réalisation du procédé général de préparation décrit ci-dessus sont souvent d'un grand intérêt. C'est ainsi qu'on peut, par exemple, copuler deux équivalents de diazoïques

d'arylamines carbocycliques ou hétérocycliques, identiques ou différents, avec une composante de copulation contenant deux groupements 2.4.6-triamino-pyrimidiniques copulables en position 5 et contenant éventuellement d'autres substituants. Des composantes de copulation se prêtant à cette forme de réalisation du procédé de l'invention répondent, par exemple, à la formule II :



dans laquelle :

Py_1 et Py_2 représentent des restes, identiques ou différents, de composés pyrimidiniques copulables en position 5, qui sont reliés, par la position 2 ou la position 4, aux groupes :



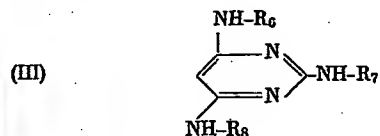
respectivement et contiennent, sur les autres atomes de carbone du noyau, des groupes amino primaires, secondaires ou tertiaires;

R_4 et R_5 représentent chacun l'hydrogène ou un reste alkyle inférieur et;

Q représente un pont carboné bivalent, en particulier un reste hydrocarboné aliphatique, éventuellement interrompu par des hétéro-atomes, en particulier l'oxygène, le soufre ou l'azote aminé, ou porteur de substituants, ou un reste hydrocarboné aromatique qui peut contenir les substituants usuels dans les colorants azoïques que l'on a cités précédemment.

Une autre forme de réalisation du procédé de l'invention consiste à copuler le diazoïque d'une aryl-amine carbocyclique ou hétérocyclique avec un composé 2.4.6-triamino-pyrimidinique copulable en position 5 et contenant, sur un azote aminé, un groupe amino-aryle diazotable, à diazoter encore le composé amino-azoïque obtenu et à le faire réagir avec une composante de copulation capable de copuler en position ortho par rapport à un groupe hydroxylique ou amino.

Comme composantes pyrimidiniques médianes préférées, contenant des groupes amino-aryles diazotables et capables de copuler en position 5 puis d'être à nouveau diazotées, on mentionnera, entre autres, les composés pyrimidiniques répondant à la formule III :



dans laquelle l'un des substituants R_6 , R_7 et R_8 représente un reste amino-phényle éventuellement porteur de substituants, les autres substituants des azotes aminés étant, en particulier, des atomes d'hydrogène ou des restes alkyles inférieurs.

Comme composantes de copulation terminales, capables de copuler en position ortho par rapport à un groupe hydroxylique ou amino, on peut envisager n'importe quelles composantes de copulation du type indiqué ci-dessus, y compris les composés 2.4.6-triamino-pyrimidiniques. Cependant, on obtient des produits finals particulièrement intéressants avec les composantes de copulation qui appartiennent aux séries des naphthols, des 1-aryl-5-pyrazolones, des naphtylaminés et des 1-aryl-5-amino-pyrazoles.

En plus des substituants usuels des colorants azoïques indiqués ci-dessus, les colorants azo-pyrimidiniques de l'invention peuvent aussi porter des groupements ayant une certaine réactivité pour les fibres, c'est-à-dire des groupements qui peuvent engendrer une liaison chimique avec certains types de fibres, comme la laine, ou mieux, les fibres celluloses.

Ces groupements sont reliés à un noyau aromatique du squelette du colorant soit directement, soit par des groupes formant pont, tels que l'oxygène, le soufre, mais, de préférence, un groupe amino, alkylamino inférieur, amido-méthylène, sulfonylamino, carbonylamino ou uréido, et ils peuvent être introduits dans la molécule monoazoïque ou polyazoïque par des réactions de transformation usuelles effectuées au cours de n'importe quel stade de la préparation des nouveaux colorants. Par réactions de transformation usuelles on entend, par exemple, la réaction d'une composante contenant un groupe amino acylable avec un composé qui porte, en plus du substituant devant réagir, au moins un autre reste éliminable à l'état d'anion dans les conditions de la teinture ou encore une liaison multiple capable de donner des réactions d'addition. Les substituants éliminables à l'état d'anions sont, en premier lieu, des atomes d'halogène mobiles, de préférence de chlore ou encore de brome et de fluor, qui doivent leur mobilité, par exemple, à leur situation sur des atomes de carbone α ou β dans des restes aliphatiques porteurs de substituants négatifs, à la présence de substituants électrophiles en positions ortho et/ou para dans des restes aromatiques ou à l'existence d'atomes d'azote cycliques tertiaires dans des hétérocycles de caractère aromatique, de préférence dans des hétérocycles hexagonaux contenant au moins 2 atomes d'azote cycliques tertiaires. Comme autres substituants mobiles éliminables à l'état d'anions il convient d'indiquer les groupes hydroxyliques estérifiés par des acides forts et situés sur des restes aliphatiques porteurs d'un substituant

électrophile en position β , par exemple des groupes β -hydroxyalkyl-sulfonyles et β -hydroxyalkyl-sulfamyles estérifiés par l'acide sulfurique.

Les liaisons multiples pouvant donner lieu à des réactions d'addition sont par exemple les groupes $-\text{C}=\text{C}-$ et $-\text{C}\equiv\text{C}-$ se trouvant en position voisine d'un groupe électrophile. Comme exemples de groupements capables de donner des réactions d'addition et ayant une réactivité pour les fibres on mentionnera le groupe vinyl-sulfonyle, le groupe acroyle et le groupe méthacroyle, ainsi que le reste acyle de l'acide propiolique. On introduit de préférence les groupements réactifs dans les produits finals, par exemple en acylant des colorants azopyrimidiniques contenant des groupes amino acylables, avec des acides ou des dérivés fonctionnels réactifs de ces acides, contenant, dans le reste acide, l'un des groupements réactifs définis plus haut.

Comme agents d'acylation de ce genre on utilisera de préférence :

a. Des imido-halogénures cycliques de l'acide carbonique, tels que :

α . Des composés s-triaziniques ayant au moins deux atomes d'halogène reliés à des atomes de carbone, comme le chlorure de cyanuryle, le bromure de cyanuryle, ainsi que des produits de condensation primaires obtenus à partir du chlorure de cyanuryle ou du bromure de cyanuryle et, par exemple, de l'ammoniac, d'amines, d'alcools, d'alkyl-mercaptans, de phénols ou de thiophénols;

β . Des pyrimidines ayant au moins deux atomes d'halogène réactifs, comme la 2.4.6-trichloro- ou 2.4.6-tri-bromo-pyrimidine qui portent en position 5, par exemple, un groupe alkyle ou alcényle inférieur, un groupe phényle, carboxyle, cyano, nitro, chloro-méthyle, chloro-vinyle, alcoxy-carbonyle, carboxy-méthyle, alkyl-sulfonyle, carbamyle ou sulfamyle, mais, de préférence, un atome d'halogène, comme le chlore, le brome ou le fluor, des halogéno-pyrimidines particulièrement appropriées étant la 2.4.5.6-tétrachloro-pyrimidine et la 2.4.5.6-tétra-bromo-pyrimidine;

b. Des halogénures d'acides halogéno-pyrimidine-carboxyliques, comme le chlorure de l'acide 2.4-dichloro-pyrimidine-5- ou -6-carboxylique;

c. Des halogénures d'acides 2.3-dihalogéno-quinoxaline-carboxyliques ou -sulfonyliques, comme le chlorure de l'acide 2.3-dichloro-quinoxaline-6-carboxylique ou de l'acide 2.3-dichloro-quinoxaline-6-sulfonylique;

d. Des halogénures d'acides 2-halogéno-benzothiazole- ou -benzoxazole-carboxyliques ou -sulfonyliques, comme le chlorure de l'acide 2-chloro-benzothiazole- ou -benzoxazole-5- ou -6-carboxylique ou -5- ou -6-sulfonylique;

e. Des anhydrides et des halogénures d'acides carboxyliques aliphatiques insaturés, comme l'an-

hydride maléique, le chlorure de l'acide acrylique, le chlorure de l'acide méthacrylique et le chlorure de l'acide propiolique;

f. Des anhydrides et des halogénures d'acides carboxyliques aliphatiques ou aromatiques contenant des atomes d'halogène mobiles, comme le chlorure de chloracétyle, le chlorure de β -chloropropionyle, le chlorure de l'acide α,β -dichloropropionique, le chlorure de l'acide α,β -dibromopropionique, le chlorure de l'acide α -chloro ou β -chloro-acrylique, l'anhydride de l'acide chloromaléique, le chlorure de l'acide β -chlorocrotonique, des halogénures d'acides fluoro-nitro-benzoïques, chloro-nitro-benzoïques, fluoro-nitro-benzène-sulfoniques ou chloro-nitro-benzène-sulfoniques dans lesquels l'atome de fluor ou de chlore se trouvent en position ortho et/ou para relativement au groupe nitro.

Également des acides tétrahalogéno-cyclobutane-carboxyliques, comme l'acide 2-chloro-2,3,3-trifluoro- ou 2,2,3,3-tétrafluoro-cyclobutane-1-carboxylique, des halogénures d'acides halogéno-phthalazine-carboxyliques, comme le chlorure ou le bromure de l'acide 1,4-dichloro- ou 1,4-dibromophthalazine-6-carboxylique, des halogénures d'acides halogéno-quinazoline-carboxyliques, comme le chlorure de l'acide 2,4-dichloro-quinazoline-6- ou -7-carboxylique, des halogénures d'halogéno-6-pyridazonyl-1-alcanoyles ou -1-benzoyles, comme le chlorure de 4,5-dichloro-6-pyridazonyl-1-propionyle et le chlorure de 4,5-dichloro-6-pyridazonyl-1-benzoyle, et la 2-éthylamino- ou 2-diéthylamino-4-(N-chloro-formyl-N-éthylamino)-6-chloro-ou-6-fluoro-s-triazine.

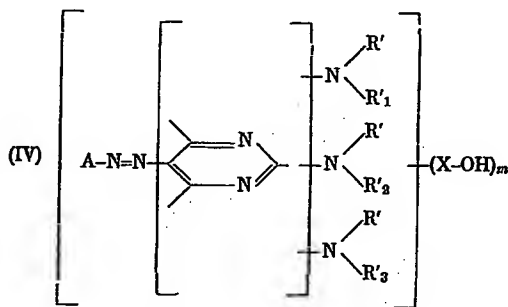
Une autre forme de réalisation du procédé de l'invention consiste à faire réagir un colorant azopyrimidinique contenant, sur un noyau benzénique, au moins un atome d'hydrogène mobile avec un N-méthylol-amide d'acide carboxylique ou avec un dérivé fonctionnel réactif d'un tel composé méthylolique. Comme N-méthylol-amides d'acides carboxyliques on peut envisager, avant tout, le N-méthylolchloracétamide, le N-méthylol-bromacétamide, le N-méthylol- α,β -dichloro- ou α,β -dibromopropionamide, le N-méthylol-acrylamide, le N-méthylol- α -chloro- ou α -bromo-acrylamide, le N-méthylol-benzamide et le N-méthylol-4-chloro-benzamide. Comme dérivés fonctionnels réactifs des N-méthylol-amides d'acides carboxyliques on utilisera par exemple les N-chloro-méthyl-amides ou N-bromo-méthyl-amides correspondants.

La réaction avec les colorants azo-pyrimidiniques contenant de l'hydrogène mobile sur les noyaux se fait avantageusement en milieu acide, par exemple en présence d'un agent de condensation acide ou d'un agent déshydratant réagissant de la même façon. De tels agents de condensation sont par exemple l'acide chlorhydrique concentré, le chlorure de zinc, l'anhydride phosphorique, l'anhydride

acétique, l'acide phosphorique sirupeux ou l'oléum. L'agent de condensation que l'on préfère est cependant l'acide sulfurique de concentration allant de 90 % à 100 %. La température réactionnelle peut varier dans un intervalle étendu et elle dépend surtout de l'agent de condensation mis en œuvre. Dans l'acide sulfurique concentré, la réaction se fait généralement dès la température ambiante, rapidement et totalement; dans certains cas, il est nécessaire d'opérer à température légèrement élevée.

Les composés appartenant aux catégories suivantes sont cités à titre d'exemples de colorants 2,4,6-triamino-pyrimidine-5-azoïques conformes à l'invention, cette énumération ne limitant en rien la portée de l'invention.

1° Colorants monoazoïques répondant à la formule IV :



dont la molécule contient au moins trois noyaux aromatiques hexagonaux non condensés entre eux dont l'un est le noyau pyrimidinique représenté. Dans cette formule IV les symboles ont les significations suivantes :

A. représente a. un reste naphthyle portant éventuellement du chlore, du brome ou un groupe

$-\text{SO}_2-\text{N} \begin{array}{c} \text{R}'_4 \\ \text{R}''_4 \end{array}$, les symboles R'_4 et R''_4 représentant

chacun l'hydrogène, un groupe alkyle inférieur ou un groupe hydroxy-alkyle inférieur;

b. Le reste phényle ou un reste phényle qui, en plus des groupes X-OH, peut porter un halogène, un groupe cyano ou trifluoro-méthyle, un groupe alkyle inférieur, un groupe hydroxy-alkyle, alcoxy-alkyle, alcanoyloxy-alkyle, carboxy-alkyle, alcoxy-carbonyl-alkyle, cyanalkyle ou alcoxy, tous les groupes alkyles intervenant dans ces groupes étant à bas poids moléculaire, un groupe phénoxy éventuellement substitué, un groupe alkylthio inférieur, un groupe phénylthio, un groupe alcanoyle inférieur, un groupe alcoxy-carbonyle inférieur, un groupe phénoxy-carbonyle, un groupe alkyl-sulfonyle inférieur, un groupe benzoyle éventuellement substitué, un groupe phényl-sulfonyle ou phénoxy.

sulfonyle, un groupe $-\text{CH}_2\text{-NH-CO-L}$, le groupe $-\text{N} \begin{smallmatrix} \text{R}'_4 \\ \text{R}'_5 \end{smallmatrix}$ ou un groupe $-\text{X}_1-\text{N} \begin{smallmatrix} \text{R}'_4 \\ \text{R}'_6 \end{smallmatrix}$, dans lesquelles :

L représente un groupe alkyle, alcényle, halogéno-alkyle ou halogéno-alcényle, les groupes alkyles et alcényles en question étant à bas poids moléculaire, un groupe phényle ou un groupe halogéno-phényle;

X_1 représente $-\text{SO}_2$ ou $-\text{CO}$,

R'_4 a la signification indiquée ci-dessus,

R'_5 représente un reste phényle, un reste alcanyle, alcoxy-carbonyle ou alkylsulfonyle inférieur ou un reste benzoyle ou phénylsulfonyle éventuellement substitué,

R'_6 représente l'hydrogène, un groupe alkyle inférieur, un groupe hydroxy-alkyle inférieur, un groupe cyclohexyle, un groupe benzyle, phénylsulfonyle ou benzoyle éventuellement substitué ou un groupe phényle portant éventuellement un reste alkyle inférieur, du chlore ou du brome;

c. Un reste pyridile, quinoléyle, benzotriazolyle, ou benzothiazolyle ou un reste alcoxybenzothiazolyle inférieur, les divers symboles R' représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, l'hydrogène ou un groupe alkyle inférieur,

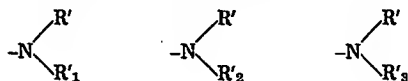
R'_1 représente l'hydrogène, un groupe alkyle contenant de 1 à 8 atomes de carbone, un groupe hydroxy-alkyle inférieur, un groupe alcoxy-alkyle inférieur, un groupe benzyle éventuellement substitué, un groupe cyclohexyle ou un groupe phényle portant éventuellement des groupes alkyles ou alcoxy inférieurs,

R'_2 a la signification qui vient d'être donnée pour R'_1 ou représente un reste alkyle inférieur ou portant un groupe $-\text{X}_1-\text{OH}$, un reste naphthyle portant éventuellement du chlore, du brome ou un groupe

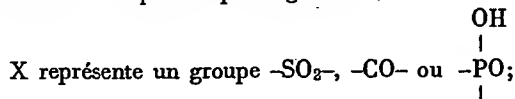
$-\text{SO}_2-\text{N} \begin{smallmatrix} \text{R}'_4 \\ \text{R}''_4 \end{smallmatrix}$ (dans lequel R'_4 et R''_4 représentent chacun l'hydrogène, un groupe alkyle inférieur ou un groupe hydroxy-alkyle inférieur) ou un reste phényle portant éventuellement un halogène, un groupe alkyl-sulfonyle inférieur, un groupe alcanyle inférieur, un groupe benzoyle, phényl-sulfonyle ou phénoxy éventuellement substitué, le groupe

$-\text{X}_1-\text{N} \begin{smallmatrix} \text{R}'_4 \\ \text{R}'_6 \end{smallmatrix}$ mentionné ci-dessus ou le groupe $-\text{CH}_2\text{-NH-CO-L}$ précédemment cité,

R'_3 a la signification qui vient d'être donnée pour R'_2 ou représente un reste aminophényle, nitrophényle, alkylthiophényle inférieur, phénylthiophényle, pyridinyle, quinoléyle ou benzotriazolyle, ou un à trois des substituants suivants :



un groupe aziridino, pyrrolidino, pipéridino, hexaméthylène-imino ou morpholino, les noyaux benzéniques des restes benzyles, benzoyles, phénoxy, phénylsulfonyles et phénoxy-sulfonyles cités pouvant porter, comme substituants, en plus des groupes $-\text{X}-\text{OH}$, du chlore, du brome ou un groupe alkyle inférieur, « Halogéno » désigne un halogène de numéro atomique au plus égal à 35,



m désigne le nombre 1 ou 2 et les groupes $-\text{X}-\text{OH}$, dans la formule IV et dans les formules suivantes, sont reliés à un atome de carbone cyclique aromatique, sauf indication contraire pour certains cas particuliers.

Parmi ces colorants monoazoïques conformes à l'invention on préfère, car ils donnent sur Banlon (marque déposée pour un tissu de Nylon de filé crêpé), même sans adjuvant anionique, des teintures non striées et, sur fibres polyamidiques, des teintures qui ont une bonne solidité à la lumière et au mouillé, surtout ceux qui répondent à la formule IV dans laquelle :

A représente un reste phényle portant, comme substituants, du chlore, du brome, un groupe alkyle inférieur, un groupe cyano, un groupe trifluoro-méthyle, un groupe alcoxycarbonyle inférieur, un groupe alkylsulfonyle inférieur, un groupe carbamoyle, un groupe N-alkyl- ou N.N-dialkyl-carbamoyle inférieur, un groupe sulfamoyle, un groupe N-alkyl- ou N.N-dialkyl-sulfamoyle inférieur ou un groupe acide carboxylique,

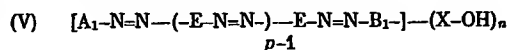
R' représente l'hydrogène,

R'_1 représente un groupe phényle ou un groupe alkylphényle inférieur et,

R'_2 et R'_3 représentent chacun l'hydrogène ou un groupe alkyle inférieur;

le symbole X désignant SO_2 dans l'un des groupes $-\text{X}-\text{OH}$ et un groupe $-\text{X}-\text{OH}$ étant relié à un atome de carbone cyclique de R'_1 .

2° Des colorants disazoïques répondant à la formule V :



dans laquelle :

A représente un reste naphthyle ou un reste phényle portant éventuellement, en plus des groupes $-\text{X}-\text{OH}$, du chlore, du brome, un groupe nitro, un groupe cyano, un groupe trifluorométhyle, un groupe alkyle, alcoxy, alcanyle ou alkylsulfonyle, la partie alkylique étant à bas poids moléculaire dans

chacun de ces groupes, ou un groupe $-\text{X}_1-\text{N} \begin{smallmatrix} \text{R}'_4 \\ \text{R}''_4 \end{smallmatrix}$

dans laquelle X_1 représente $-CO-$ ou $-SO_2-$ et R'_4 et R''_4 désignent chacun l'hydrogène, un groupe alkyle inférieur ou un groupe hydroxy-alkyle inférieur,

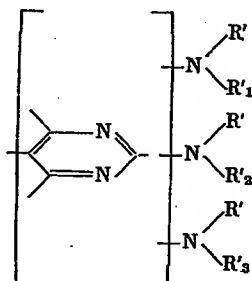
p désigne le nombre 1 ou 2,

E représente un reste naphtylène ou un reste phénylène portant éventuellement, en plus des

groupes $-X-OH$, un groupe alkyle, alcoxy, alkylsulfonylamino ou alcanoyl-sulfonylamino, la partie alkylque de chacun de ces groupes étant à bas poids moléculaire, ou un groupe benzoylamino ou phénylsulfonylamino éventuellement substitué de la même façon que dans la formule IV,

B_1 représente un reste répondant à la formule Va :

(Va)



X à la même signification que dans la formule IV et

n désigne un nombre entier pouvant aller de 1 à 4.

Dans la formule Va, les symboles R' , R'_1 , R'_2 et R'_3 ont les significations qui ont été données à propos de la formule IV.

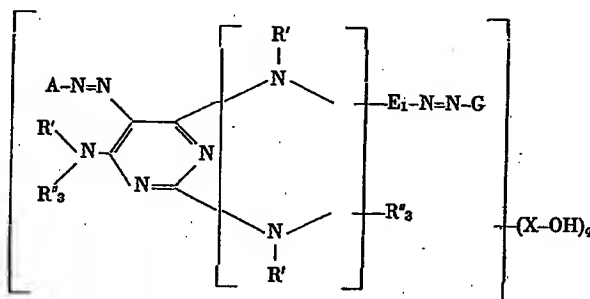
Dans la formule précédente ainsi que dans les suivantes il est préférable que les deux substituants qui se trouvent sur un même atome d'azote aminé porté par le noyau pyrimidinique ne forment pas d'hétérocycle avec l'atome d'azote en question.

Dans les colorants de formule V que l'on apprécie tout particulièrement car ils se signalent par un très bon pouvoir de montée sur les fibres polyamidiques en bain neutre à légèrement acide, p désigne le nombre 1 et n un nombre de 1 à 3.

Lorsque p est égal à 2, n est de préférence l'un des nombres 2, 3 et 4. Les colorants de cette sous-classe sont remarquables par leur bonne solubilité en bain aqueux.

3° Colorants disazoïques répondant à la formule VI :

(VI)



dans laquelle :

A , R' et X ont les significations indiquées à propos de la formule IV,

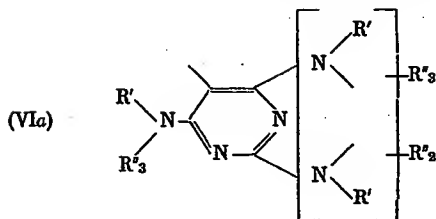
R'_3 représente, ici et dans ce qui suit, l'hydrogène ou un groupe alkyle inférieur, un groupe cycloalkyle, un groupe benzyle, un groupe phényle, un alkylphényle inférieur ou un groupe alcoxyphényle inférieur;

E_1 représente un groupe naphtylène, un groupe diphenylène ou un groupe phénylène portant éven-

tuellement un halogène, un groupe $-X-OH$, un groupe alkyle inférieur ou un groupe alcoxy inférieur, représente a . un reste phényle portant un groupe hydroxylique et/ou un groupe amino, un groupe alkylamino inférieur ou un groupe dialkylamino inférieur et éventuellement aussi du chlore, du brome ou un groupe alkyle inférieur;

b . Un reste naphtylène portant un groupe hydroxylique ou un groupe amino, un groupe alkylamino inférieur ou un groupe di-alkylamino inférieur;

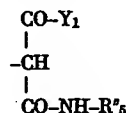
c. Un reste répondant à la formule VIa :



dans laquelle R''₂ représente l'hydrogène, un groupe alkyle inférieur dépourvu de substituants, un groupe alkyle inférieur portant un groupe -X₁OH, un groupe cyclohexyle, un groupe benzyle éventuellement substitué, un reste phényle portant éventuellement un halogène, un groupe alkyle inférieur, un groupe alcoxy inférieur, un groupe alkylsulfonyle inférieur, un groupe -X-OH, un groupe

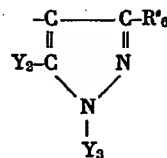
-X₁-N< $\begin{matrix} R'_4 \\ R'_6 \end{matrix}$, un groupe phénoxy, benzoyle, phényl-sulfonyle ou phénoxy-sulfonyle éventuellement substitué, les noyaux benzéniques des restes benzyles, benzoyles, phénoxy, phénylsulfonyles et phénoxy-sulfonyles mentionnés pouvant porter comme substituants des atomes de chlore ou de brome ou un groupe alkyle inférieur;

d. Un reste répondant à la formule :



dans laquelle Y₁ représente un groupe alkyle inférieur ou un reste phényle et R''₅ représente l'hydrogène, un reste alkyle inférieur ou un reste phényle portant éventuellement un groupe alkyle inférieur, du chlore ou du brome, et;

e. Un reste répondant à la formule :



dans laquelle :

Y₂ représente un groupe hydroxyle ou un groupe amino,

R''₂ représente un groupe alkyle inférieur, un groupe acide carboxylique ou un groupe phényle et,

Y₃ représente un reste naphtyle ou un reste phényle portant éventuellement du chlore, du brome, un groupe nitro, un groupe alkyle inférieur, un groupe -N(R')-alcanoyle inférieur, un groupe

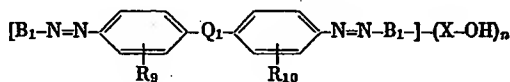
-X-OH ou un groupe -X₁-N< $\begin{matrix} R'_4 \\ R'_6 \end{matrix}$, les symboles

R', X₁, R'₄ et R'₆ ayant les significations indiquées dans les formules précédentes, et

q représente un nombre entier de 1 à 3.

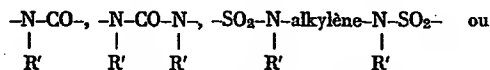
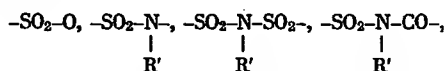
4° Colorants disazoïques répondant à la formule VII :

(VII)



dans laquelle :

Q₁ représente la liaison directe, -O-, -S-, -N-, alkylène, cyclohexylène, -CH=CH-, -CO-, -SO-, -SO₂-, -CO-CO-, -CO-alkylène-CO-, -CO-alcénylène-CO- contenant au total 4 ou 5 atomes de carbone,



R'

le groupe alkylène contenant de 1 à 4 atomes de carbone,

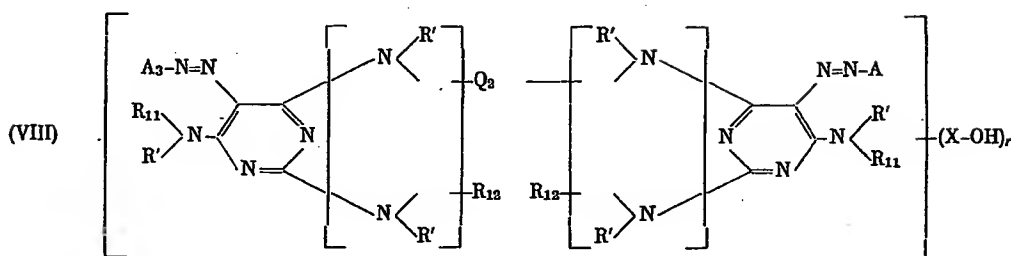
R₉ et R₁₀ représentent chacun l'hydrogène ou 1 ou 2 atomes de chlore ou de brome, 1 ou 2 groupes alkyles, alcoxy ou alkylsulfonyles inférieurs ou le

groupe -SO₂-N< $\begin{matrix} R'_4 \\ R''_4 \end{matrix}$,

B₁ représentent chacun un reste identique répondant à la formule Va,

et les symboles restants ont les significations indiquées dans les formules précédentes.

5° Colorants disazoïques répondant à la formule VIII :



dans laquelle :

Q₂ représente la liaison directe, un groupe alkylène contenant de 1 à 5 atomes de carbone, un groupe alkylène-O-alkylène contenant au total de 2 à 6 atomes de carbone, un groupe alkylène-S-alkylène contenant au total de 2 à 6 atomes de carbone, un groupe cyclohexylène ou un groupe phénylène,

L'un des symboles R₁₁ et R₁₂ représente l'hydrogène, un groupe alkyle inférieur, un groupe hydroxy-alkyle inférieur, un groupe cyclohexyle ou un groupe benzyle et l'autre représente l'hydrogène, un groupe alkyle inférieur, un groupe cyclohexyle, un groupe benzyle, un groupe alkyle inférieur portant le substituant -X-OH, un groupe phényle, un groupe alkylphényle inférieur ou un groupe halogénophényle, phénoxyphényle, phénylsulfonylphényle ou naphthyle,

A₃ représente un reste phényle portant éventuellement, en plus des groupes -X-OH, un halogène, un groupe alkyle inférieur, un groupe trifluorométhyle, nitro ou cyano, un groupe alkylsulfonyl inférieur, un groupe phénylsulfonyl, éventuelle-

ment substitué ou un groupe -X₁-N< $\begin{matrix} R'_4 \\ R'_6 \end{matrix}$ et

r désigne un nombre entier égal à 2, 3 ou 4, les symboles restants ayant les significations indiquées dans les formules précédentes.

6° Colorants monoazoïques réactifs qui contiennent, par molécule, un ou deux groupements

réactifs -N< $\begin{matrix} Z \\ R' \end{matrix}$ et contiennent, au total, de deux

à cinq groupes -X-OH hydro-solubilisants ainsi qu'au moins trois noyaux aromatiques hexagonaux séparés et non condensés l'un à l'autre, dont au moins l'un est un noyau pyrimidinique, et qui répondent à la formule IX :



dans laquelle :

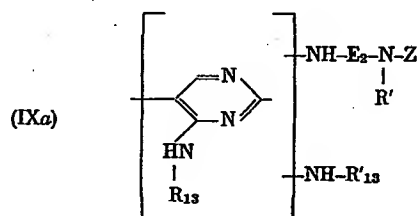
A₂ représente un reste A de formule IV, un reste

de formule $\begin{matrix} Z \\ R' \end{matrix} N-A'_2-$ dans laquelle Z désigne,

ici de même que dans ce qui suit, un substituant capable de réagir avec les fibres et dont la définition détaillée est donnée plus bas, R' à la signification déjà donnée ci-dessus et A'₂ représente un reste phénylène portant éventuellement, en plus des groupes -X-OH et -N(R')-Z, un groupe alkyle inférieur, un groupe alcoxy inférieur, un groupe alkylsulfonyl inférieur, un groupe phénoxy ou phénylsulfonyl éventuellement substitué ou le

groupe -X₁-N< $\begin{matrix} R'_4 \\ R'_6 \end{matrix}$ déjà cité,

B représente un reste B₁ de formule Va ou un reste répondant à la formule IXa :



dans laquelle :

E₂ représente un groupe alkylène contenant de 1 à 8 atomes de carbone, un groupe cyclohexylène, un groupe phénylène-alkylène inférieur, un groupe naphthylène ou un groupe phénylène portant éventuellement du chlore, du brome, un groupe alkyle inférieur ou un groupe alcoxy inférieur,

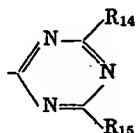
R₁₃ et R'₁₃ représentent chacun l'hydrogène, un groupe alkyle contenant de 1 à 8 atomes de carbone, un groupe hydroxy-alkyle inférieur, un groupe alcoxy-alkyle inférieur, un groupe phénylalkyle inférieur, cyclohexyle ou naphthyle éventuellement substitué ou un groupe phénylalkyle inférieur portant éventuellement comme substituants, en plus des groupes -X-OH et -N(R')-Z, du fluor, du chlore, du brome, un groupe alkyle inférieur un groupe alcoxy inférieur, un groupe phénoxy

éventuellement substitué ou un groupe alkylsulfonyle inférieur.

Les noyaux des restes benzyles, phénylalkyles inférieurs, benzoyles, phénoxy, phénylsulfonyles et phénoxy-sulfonyles cités pouvant porter comme substituants, en plus des groupes $-X-OH$ et $-NR'-Z$, du chlore, du brome ou un groupe alkyle inférieur, et les symboles X et X_1 ayant les significations indiquées précédemment.

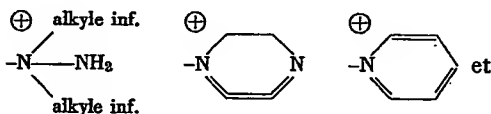
Le substituant Z mentionné ci-dessus, qui a une réactivité pour les fibres, représente plus particulièrement :

a. Un reste répondant à la formule :



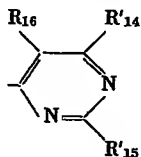
dans laquelle ou bien :

R_{14} représente un halogène, un groupe trialkylammonium inférieur, ou un reste répondant à l'une des formules :



R_{15} représente un groupe alcoxy inférieur, un groupe phénoxy, un groupe alkylthio inférieur, un groupe phénylthio, un groupe amino, un groupe alkylamino inférieur, un groupe dialkylamino inférieur, un groupe sulfophénylamino ou un groupe di-sulfophénylamino, ou bien :

R_{14} et R_{15} représentent chacun un halogène, b. Un reste répondant à la formule :



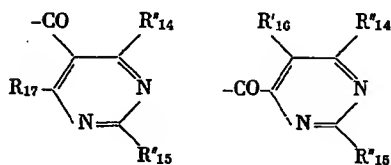
dans laquelle :

R'_{14} représente un halogène,

R'_{15} représente un halogène ou un groupe alkylsulfonyle inférieur et,

R'_{16} représente l'hydrogène, un halogène, un groupe alkyle inférieur, un groupe alcanoyl inférieur, un groupe cyano ou nitro, un groupe phényle, N-phénylcarbamoyl ou phénylsulfonyl,

c. Un reste répondant à l'une des formules :

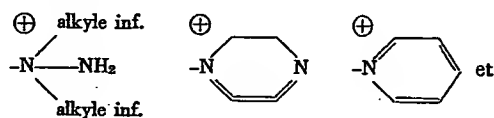


dans lesquelles :

R'_{16} représente l'hydrogène ou un halogène et ou bien R''_{14} et R''_{15} représentent chacun un halogène ou un groupe $-SO_3H$,

Ou bien R''_{14} représente un groupe alcoxy inférieur, un groupe phénoxy, un groupe amino, un groupe alkylamino inférieur, un groupe dialkylamino inférieur, un groupe phénylamino, un groupe sulfophénylamino ou un groupe disulfophénylamino et,

R''_{15} représente un groupe trialkylammonium inférieur ou un groupe répondant à l'une des formules suivantes :



R_{17} représente l'hydrogène ou un groupe alkyle inférieur,

d. Un reste 2,3-dihalogéno-quinoxaline-6-carbonyl,

e. Un reste 2,3-dihalogéno-quinoxaline-6-sulfonyl,

f. Un reste 1,4-dihalogéno-phthalazine-6-carbonyl,

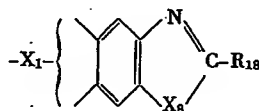
g. Un reste 2,4-dihalogéno-quinazoline-6-carbonyl,

h. Un reste 2,4-dihalogéno-quinazoline-7-carbonyl,

i. Un reste [4',5'-dihalogéno-6'-pyridazonyl-(1')]-alcanoyl à groupe alcanoyl inférieur,

j. Un reste p-[4',5'-dihalogéno-6'-pyridazonyl-(1')]-benzoyl,

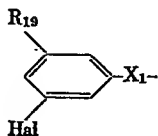
k. Un reste hétérocyclique répondant à la formule suivante :



dans laquelle :

R_{18} représente un halogène ou un groupe $-SO_3H$, X_1 à la signification indiquée ci-dessus et

X₂ représente le soufre ou l'oxygène, (1) un reste répondant à la formule suivante :



dans laquelle :

R₁₉ représente un groupe nitro, un groupe alkyl-sulfonyle inférieur ou un groupe sulfamoylphényle, Hal représente le fluor ou le chlore en position ortho ou para par rapport au substituant R₁₉ et, X₁ à la signification indiquée ci-dessus, :

m. Un reste α-halogéno-alcanoyle inférieur,

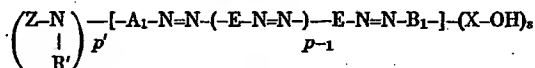
n. Un reste α,β-dihalogéno-alcanoyle inférieur,

o. Un reste alcénoyle inférieur,

p. Un reste halogéno-alcénoyle inférieur,

q. Le groupe 2.2.3.3-tétrafluoro-cyclobutyl-carbonyle;

(X)



dans laquelle :

A₁ représente un reste naphtyle ou un reste phényle portant éventuellement du chlore, du brome, un groupe nitro, cyano ou trifluorométhyle, un groupe alcanoyle ou alkylsulfonyle inférieur ou un groupe -X₁-N $\begin{smallmatrix} \text{R}'_4 \\ \text{R}''_4 \end{smallmatrix}$ dans lequel X désigne -CO- ou -SO₂- et R'₄ et R''₄ représentent chacun l'hydrogène ou un groupe alkyle ou hydroxy-alkyle inférieur,

p et p' représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, le nombre 1 ou le nombre 2,

E représente un reste naphtylène ou un reste phénylène portant éventuellement comme substituants, en plus des groupes -X-OH et -N(R')-Z, un groupe alkyle, alcoxy ou alcanoylamino inférieur ou un groupe benzoyl-amino, lui-même éventuellement porteur de chlore, de brome ou d'un groupe alkyle inférieur;

B₁ représente un reste de formule IXa ou, mieux, un reste de formule Va.

Z représente un substituant conforme à la définition déjà donnée, lequel est capable de réagir avec les fibres, et

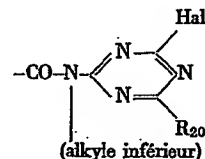
s désigne un nombre entier de 2 à 6, chaque groupe Z-N- étant relié à un atome de carbone

R

cyclique aromatique des restes A₁, E et B₁ mais ces restes portant au plus chacun un tel groupe.

r. Le groupe β-(2.2.3.3-tétrafluoro-cyclobutyl)-acryloyle et;

s. Un reste répondant à la formule suivante :



dans laquelle :

R₂₀ représente un groupe alcoxy ou alkylthio inférieur, un groupe phénoxy ou phénylthio, un groupe amino, un groupe alkylamino inférieur ou un groupe dialkylamino inférieur.

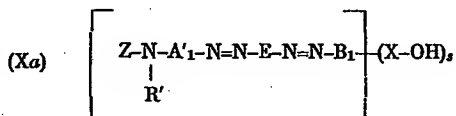
Dans les restes que l'on vient de citer pour préciser la signification du substituant Z, Hal représente un halogène de numéro atomique au plus égal à 35 et « halogéno » représente le chlore ou le brome.

7° Colorants disazoïques réactifs répondant à la formule X :

Lorsque le colorant disazoïque de formule X contient deux groupements réactifs Z-NR', l'un d'eux est relié au reste A₁ et l'autre au reste B₁, car les colorants de ce genre sont particulièrement faciles à préparer.

Les colorants disazoïques réactifs répondant à la formule X dans laquelle B₁ désigne un reste de formule IXa (voir plus haut) sont très appréciés en raison de leur pouvoir tinctorial particulièrement élevé sur fibres cellulosiques.

Un autre groupe de colorants de formule X, également fort apprécié, correspond à la formule Xa :



dans laquelle :

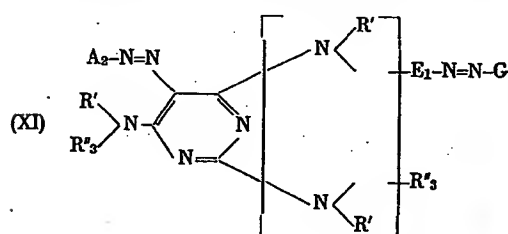
A₁ représente un reste phénylène qui peut porter, comme substituants, du chlore, du brome, un groupe nitro, un groupe alkylsulfonyle inférieur

ou un groupe -SO₂-N $\begin{smallmatrix} \text{R}' \\ \text{R}'' \end{smallmatrix}$, R' et les autres

symboles ayant les significations indiquées plus haut. Ces colorants ont un intérêt particulier car ils ont un grand pouvoir tinctorial et ils donnent, sur fibres de cellulose et sur fibres polyamidiques naturelles, des teintures ayant de

très bonnes propriétés de solidité, surtout de solidité au mouillé et aux alcalis.

8° Colorants disazoïques réactifs qui contiennent en tout, par molécule, un ou deux groupements réactifs -N(R')-Z et, au total, de 2 à 5 groupes -X-OH hydrosolubilisants et qui répondent à la formule XI :



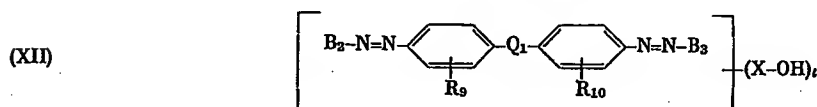
dans laquelle :

A₂ représente un reste de formule IX;

E₁ et G ont les significations indiquées à propos de la formule VI et les autres symboles ont les significations données plus haut.

Il est cependant préférable que G soit l'un des groupements (a), (b) et (c) indiqués au-dessous de la formule VI, ce groupement portant comme substituant, sur l'un de ses atomes de carbone cycliques aromatiques, un des groupements réactifs -N(R')-Z mentionnés.

9° Colorants disazoïques réactifs répondant à la formule XII :



dans laquelle :

t représente un nombre entier de 1 à 6, Q₁, R₉ et R₁₀ ont les significations indiquées à propos de la formule VII et l'un des symboles B₂ et B₃

représente un reste répondant à la formule IXa définie plus haut, tandis que l'autre a la même signification ou représente un reste répondant à la formule XIIa :



dans laquelle :

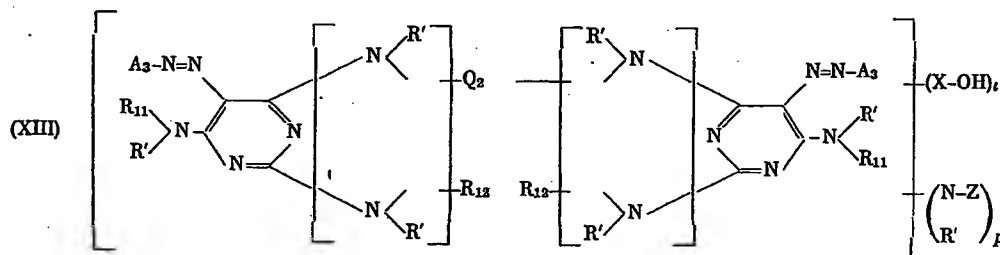
E'2 représente un groupe alkyle contenant de 1 à 8 atomes de carbone un groupe cyclohexyle, un groupe phényle, un groupe alkyle inférieur, un groupe naphthyle ou un groupe phényle portant éventuellement du chlore, du brome, un groupe

alkyle inférieur ou un reste alcoxy inférieur, et

R₁₃ et R'₁₃ ont les significations indiquées à propos de la formule IXa;

ces colorants contenant, par molécule, un ou deux substituants doués de réactivité pour les fibres.

10° Colorants réactifs répondant à la formule XIII.



dans laquelle :

A₃, Q₂, R', R₁₁, R₁₂ et X ont les significations indiquées à propos de la formule VIII;

Z a la signification donnée plus haut dans le commentaire relatif à la formule IX;

p est égal à 1 ou à 2;

z , est un nombre de 1 à 6, et les groupements -NH (R')-Z sont fixés à un atome de carbone cyclique aromatique de différents noyaux benzéniques des restes R_{11} , R_{12} ou A_3 .

Les composés 2.4.6-triamino-pyrimidiniques utilisables comme composantes de copulation dans le procédé de l'invention, composés dont certains sont connus, se préparent par réaction, effectuée en étapes, des 3 atomes de chlore de la 2.4.6-trichloro-pyrimidine avec l'ammoniac, des amines primaires ou des amines secondaires. On fait de préférence réagir dans le premier stade les amines moins réactives et, dans les second et troisième stades, dans l'ordre que l'on veut, l'ammoniac et/ou des amines réagissant facilement et plus fortement basiques. Les produits issus du premier stade sont généralement des mélanges d'isomères de 2-amino-4.6-dichloro-pyrimidines et de 4-amino-2.6-dichloro-pyrimidines tandis que les produits fournis par le deuxième stade sont des mélanges d'isomères de 2.4-diamino-6-chloro-pyrimidines et de 2-chloro-4.6-diamino-pyrimidines. Dans le troisième stade on obtient des mélanges d'au plus trois isomères. Si on le désire on peut séparer les mélanges d'isomères par recristallisation ou par chromatographie d'adsorption, par exemple sur alumine. Mais comme cette séparation des isomères n'est pas économique et qu'elle ne donne pas de colorants ayant des propriétés améliorées, les mélanges d'isomères fournis par le troisième stade sont, de préférence, utilisés directement comme composantes de copulation pour la préparation des colorants de l'invention. Les divers isomères peuvent également être obtenus directement à partir de 2.4-diamino-6-chloro-pyrimidines ou de 2-amino-4.6-dichloro-pyrimidines, d'après le procédé décrit par Langermann et ses collaborateurs, J.A. Chem. Soc. 73, 3011 (1951) et O'Brien et al., J. Org. Chem. 27, 1104 (1962).

La réaction par étapes est, par exemple, exécutée en solution ou dispersion aqueuse, organique ou organique-aqueuse, éventuellement en présence d'accepteurs d'acides, comme, par exemple, des carbonates ou des oxydes de métaux alcalins et alcalino-terreux ou des bases azotées tertiaires. Comme solvants organiques on peut utiliser par exemple des alcools, tels que le méthanol ou l'éthanol, l'éther monométhyle de l'éthylène-glycol et l'éther mono-éthyle de l'éthylène-glycol, des cétones aliphatiques, telles que l'acétone, la méthyl-éthyl-cétone et la méthyl-isobutyl-cétone, des éthers cycliques, par exemple le dioxanne ou le tétrahydrofuranne, des hydrocarbures aromatiques éventuellement halogénés ou nitrés, tels que le toluène, le xylène, le chloro-benzène et le nitro-benzène.

Pour la réaction du premier atome de chlore de la 2.4.6-trichloro-pyrimidine on opère à basse température, avantageusement entre 30 et 60°, pour la réaction du second atome de chlore à température moyenne, de préférence entre 70 et 100°, et pour la réaction du troisième atome de chlore à température assez élevée, de préférence entre 120 et 160°, éventuellement dans un récipient réactionnel fermé.

La copulation des diazoïques et des tétrazoïques avec le composé 2.4.6-triamino-pyrimidinique et éventuellement avec d'autres composantes de copulation quelconques peut être réalisée par des méthodes usuelles, en milieu acide, neutre ou alcalin. Fréquemment, il est avantageux d'opérer en présence d'auxiliaires de dissolution organiques solubles dans l'eau, tels que l'éthanol ou le dioxanne. Lorsqu'on commence la copulation en solution acidifiée par un acide minéral, il est recommandé de neutraliser peu à peu l'acide, par exemple avec des sels alcalins d'acides gras inférieurs. Dans bien des cas, il est particulièrement avantageux d'effectuer la copulation d'un mélange de copulants pyrimidiniques isomères, utilisables selon l'invention, avec un diazoïque ou tétrazoïque approprié.

Le traitement complémentaire et l'isolement des colorants azo-pyrimidiniques de l'invention se font également par des méthodes bien connues. Il est avantageux d'isoler les nouveaux colorants azo-pyrimidiniques sous forme de leurs sels de métaux alcalins, par exemple de leurs sels de lithium, de potassium ou de sodium, ou encore sous forme de leurs sels d'ammonium. Le cas échéant, on les purifie ensuite pour éliminer les produits secondaires gênants, par exemple par dissolution et reprécipitation.

Les colorants azo-pyrimidiniques de l'invention conviennent, éventuellement en présence de fixateurs polyfonctionnels, pour la teinture et l'impression du cuir, du papier et des matières fibreuses les plus diverses, telles que la cellulose naturelle ou régénérée, mais surtout pour teindre et imprimer les matières textiles en polypeptides naturels ou synthétiques, comme par exemple la laine, la soie, les fibres de polyamides et de polyuréthanes synthétiques. Pour les fibres poly-peptidiques — on utilise en particulier des colorants azo-pyrimidiniques conformes à l'invention qui contiennent un ou deux groupes acides salifiables, en particulier des groupes acides sulfoniques, et éventuellement un substituant améliorant la solubilité dans l'eau mais ne donnant pas de dissociation acide dans l'eau, par exemple un groupe alkylsulfonyle inférieur, un groupe sulfonamido ou un groupe sulfonamido portant des groupes alkyles inférieurs sur l'azote.

On améliore éventuellement la solubilité dans l'eau de ces colorants en leur adjoignant des mouillants ou des dispersants anioniques ou non ionogènes ou des agents de coupage.

Ces nouveaux colorants ont une très bonne affinité, surtout pour les fibres polyamidiques synthétiques, telles que le Nylon, le Perlon et le Banlon; ils montent régulièrement sur ces fibres, en bain neutre à légèrement acide, et ils donnent des teintures bien unies et non striées, quelquefois même brillantes. De plus, certains se signalent par un bon pouvoir de migration. Les tissus mixtes en Nylon et en laine sont souvent teints dans le même ton, ce qui est assez surprenant.

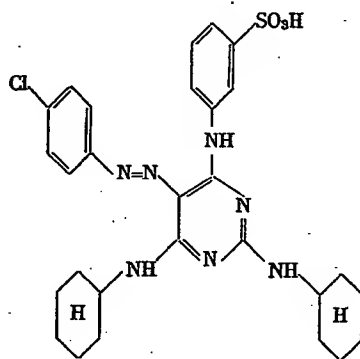
Les colorants azopyrimidiniques conformes à l'invention ont un grand pouvoir tinctorial et donnent des nuances pures. Leurs teintures sont jaunes, orange, rouges, violettes et brunes. Les teintures sur polyamides se signalent en particulier par leurs bonnes propriétés de solidité à la lumière et au frottement et par leur excellente solidité au mouillé, par exemple au lavage, à l'eau, au foulon,

au chlore, aux alcalis, au carbonisage, au décatissage et à la transpiration.

Lorsqu'ils contiennent des groupements doués d'une réactivité pour les fibres, les colorants azopyrimidiniques de l'invention peuvent servir à teindre et à imprimer des matières contenant des groupes hydroxyliques ou des groupes amino, comme par exemple la laine ou le Nylon, mais surtout à teindre les matières cellulosiques, telles que la cellulose régénérée, le jute, la ramie, le chanvre et, plus particulièrement, le coton, par les procédés connus depuis peu de temps. Pour que les colorants réactifs de l'invention aient une solubilité suffisante, il faut généralement qu'ils contiennent, dans leurs molécules, au moins 2, de préférence 3, ou encore 4 à 6 groupes hydrosolubilisants donnant une dissociation acide dans l'eau, comme les groupes acides sulfoniques.

Les exemples suivants illustrent la présente invention sans aucunement en limiter la portée. Les températures y sont exprimées en degrés centigrades.

Exemple 1.



On dissout 47 g de 2,6-bis-cyclohexylamino-4-(3' - sulfophénylamino) - pyrimidine dans 300 ml d'eau, 150 ml d'éther monométhyle de l'éthylène-glycol et la quantité de lessive de soude caustique calculée pour que la solution soit nettement alcaline. Après avoir refroidi la solution on y verse, à une température de 0 à 5°, la solution de diazoïque que l'on a préparée en diazotant de la manière habituelle 12,8 g de 1-amino-4-chlorobenzène. En même temps on maintient l'alcalinité du mélange réactionnel en y ajoutant goutte à goutte une lessive de soude caustique. Le composé azoïque formé précipite alors en partie. On précipite ce produit de copulation par addition de chlorure de sodium, on le sépare par filtration, on le lave avec une solution diluée de chlorure de sodium et

on le sèche. Le colorant obtenu, qui répond à la formule représentée ci-dessus, a l'aspect d'une poudre brune qui teint la laine et les fibres de polyamides en bain légèrement acide, en nuances jaunes, très solides à la lumière, à l'eau, à la transpiration et au lavage.

On obtient des colorants doués et de propriétés analogues si, tout en opérant de la même façon, on utilise, au lieu des composantes mises en jeu dans le présent exemple, les quantités équivalentes de chacune des composantes de diazotation et de copulation indiquées dans le tableau I qui suit. Dans la dernière colonne de ce tableau on a indiqué les nuances des teintures obtenues, sur laine, avec les colorants azo-pyrimidiniques correspondants.

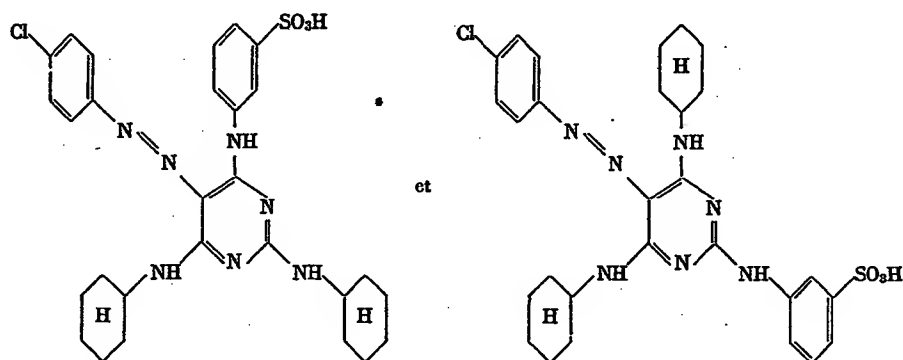
TABLEAU I

Exemple n°	Composante de diazotation	Composante de copulation	Nuance sur laine
2	Amide de l'acide 1 - amino - benzène - 3 - sulfonique.	2.6 - bis - cyclohexylamino - 4 - (3' - sulfophényl - amino) - pyrimidine.	Jaune
3	1 - amino - 4 - méthyl - sulfonyl - benzène.....	<i>Idem</i>	<i>Idem</i>
4	1 - amino - 2 - méthoxy - benzène.....	<i>Idem</i>	<i>Idem</i>
5	1 - amino - 4 - chloro - benzène.....	2.6 - bis - phénylamino - 4 - (3' - sulfophényl - amino) - pyrimidine.	Orange
6	Acide 1 - amino - 2 - chloro - benzène - 4 - sulfonique.	<i>Idem</i>	Jaune
7	1 - amino - 4 - chloro - benzène.....	2.4 - bis - (3' - sulfophényl - amino) - 6 - cyclohexylamino - pyrimidine.	Jaune
8	Anilide de l'acide 1 - amino - benzène - 3 - sulfonique.	<i>Idem</i>	<i>Idem</i>
9	(N - éthyl) - anilide de l'acide 1 - amino - benzène - 3 - sulfonique.	<i>Idem</i>	<i>Idem</i>
10	Ester phénylique de l'acide 1 - amino - benzène - 2 - sulfonique.	<i>Idem</i>	<i>Idem</i>
11	1 - amino - 4 - chloro - benzène.....	2.6 - bis - (β - hydroxyéthylamino) - 4 - (3' - sulfophénylamino) - pyrimidine.	<i>Idem</i>
12	<i>Idem</i>	2.6 - diamino - 4 - (3' - sulfophénylamino) - pyrimidine.	<i>Idem</i>
13	1 - (p - amyl - phényl) - 2 - amino - benzène.....	<i>Idem</i>	<i>Idem</i>
14	1 - amino - 4 - chloro - benzène.....	2.6 - diamino - 4 - (6' - sulfo - 2' - naphtylamino) - pyrimidine.	<i>Idem</i>
15	1 - amino - 4 - chloro - benzène.....	2.6 - diamino - 4 - (6' - sulfo - 1' - naphtylamino) - pyrimidine.	<i>Idem</i>
16	Ester 4' - (chloracétylamino) - phénylique de l'acide 1 - amino - benzène - 2 - sulfonique.	2.6 - diamino - 4 - (4' - sulfophénylamino) - pyrimidine.	Jaune
17	1 - amino - 2.4 - dinitro - benzène.....	2 - phénylamino - 4 - (3' - sulfophénylamino) - 6 - amino - pyrimidine.	Rouge
18	1 - amino - 4 - chloro - benzène.....	2.6 - bis - diméthylamino - 4 - (N - éthyl - N - 4' - sulfophénylamino) - pyrimidine.	Jaune
19	<i>Idem</i>	2.6 - bis - benzylamino - 4 - (N - éthyl - N - 4' - sulfophénylamino) - pyrimidine.	<i>Idem</i>
20	Ester phénylique de l'acide 1 - amino - benzène - 2 - sulfonique.	2.4 - bis - (3' - sulfophénylamino) - 6 - phénylamino - pyrimidine.	Orange
21	<i>Idem</i>	2.6 - bis - méthylamino - 4 - (β - sulfoéthylamino) - pyrimidine.	Jaune
22	Anilide de l'acide 1 - amino - benzène - 3 - sulfonique.	<i>Idem</i>	<i>Idem</i>
23	1 - amino - 2 - chloro - benzène.....	2.6 - bis - cyclohexylamino - 4 - (β - sulfo - éthyl - amino) - pyrimidine.	<i>Idem</i>
24	1 - amino - 4 - chloro - benzène.....	<i>Idem</i>	<i>Idem</i>
25	1 - amino - benzène.....	<i>Idem</i>	<i>Idem</i>
26	Ester phénylique de l'acide 1 - amino - benzène - 2 - sulfonique.	<i>Idem</i>	<i>Idem</i>
27	Anilide de l'acide 1 - amino - benzène - 3 - sulfonique.	<i>Idem</i>	<i>Idem</i>
28	(N - éthyl) - anilide de l'acide 2 - amino - benzoïque.	<i>Idem</i>	<i>Idem</i>
29	2 - amino - benzoate d'éthyle.....	2.6 - bis - cyclohexylamino - 4 - (β - sulfo - éthyl - amino) - pyrimidine.	Jaune
30	1 - amino - 2 - chloro - benzène.....	2.6 - bis - phénylamino - 4 - (β - sulfo - éthylamino) - pyrimidine.	Orange
31	1 - amino - 4 - chloro - benzène.....	<i>Idem</i>	Jaune

TABLEAU I (suite)

Exemple n°	Composante de diazotation	Composante de copulation	Nuance sur laine
32.	Acide 1 - amino - 2 - chloro - benzène - 4 - sulfonique.	2.6 - bis - éthylamino - 4 - (4' - méthoxyphényl-amino) - pyrimidine.	Orange
33	<i>Idem</i>	2.6 - bis - méthylamino - 4 - (2' - méthylphényl-amino) - pyrimidine.	Jaune
34	<i>Idem</i>	2.6 - bis - propylamino - 4 - phénylamino - pyrimidine.	<i>Idem</i>
35	<i>Idem</i>	2.6 - bis - éthylamino - 4 - (3' - méthylphényl-amino) - pyrimidine.	<i>Idem</i>
36	<i>Idem</i>	2.6 - bis - éthylamino - 4 - (4' - chloro - phényl-amino) - pyrimidine.	<i>Idem</i>
37	3 - amino - pyridine.....	2.6 - diamino - 4 - (3' - sulfophénylamino) - pyrimidine.	<i>Idem</i>
38	1 - amino - 2 - chloro - benzène.....	2.6 - diamino - 4 - [4' - (6'' - méthyl - 7'' - sulfo - benzothiazolyl - (2'')) - phénylamino] - pyrimidine.	<i>Idem</i>

Exemple 39.



On dissout 23,5 g de 2.6-bis-cyclohexylamino-4 - (3' - sulfophénylamino) - pyrimidine et 23,5 g de 2-(3'-sulfophénylamino) - 4.6 - bis - cyclohexylamino - pyrimidine dans 300 ml d'eau et 150 ml d'éther monométhyle de l'éthylène-glycol en ajoutant la quantité de lessive de soude caustique nécessaire pour atteindre une réaction nettement alcaline. A une température de 0 à 5° on mélange la solution obtenue avec la solution du diazoïque provenant de 12,8 g de 1-amino-4-chloro-benzène, en maintenant le mélange réactionnel alcalin par addition d'une quantité supplémentaire de lessive de soude caustique. Il se forme un mélange des sels sodiques des colorants répondant aux formules

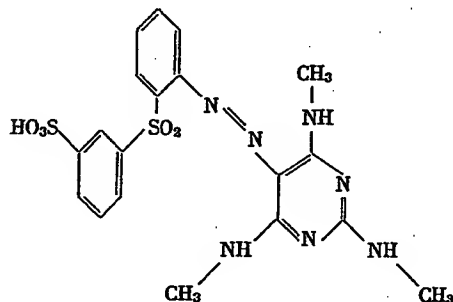
8 210898 7

représentées plus haut, mélange que l'on précipite par addition de chlorure de sodium, puis qu'on sépare par filtration, lave avec une solution de chlorure de sodium et sèche. Le colorant teint la laine, la soie et les fibres de polyamides, en bain légèrement acide, en nuances jaunes qui sont très solides à la lumière, à l'eau, à la transpiration et au lavage.

Si l'on utilise, au lieu des quantités indiquées ci-dessus, 37,6 g ou 9,4 g de 2.6-bis-cyclohexylamino - 4 - (3' - sulfophénylamino) - pyrimidine et, respectivement, 9,4 g ou 37,6 g de 2-(3'-sulfophénylamino) - 4.6 - bis - cyclohexylamino - pyrimidine, et que l'on opère par ailleurs de la même façon

on obtient également de précieux mélanges de colorants qui, en bain légèrement acide, teignent la laine en nuances jaunes ayant des propriétés analogues.

Exemple 40.

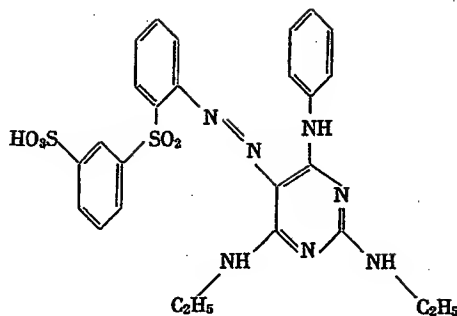


On dissout 31,3 g d'acide 1-(2-amino-phényl-sulfonyl) - benzène - 3 - sulfonique dans 250 ml d'eau et 12 ml d'une solution décanormale de soude caustique et on ajoute une solution de 6,9 g de nitrite de sodium. On fait tomber goutte à goutte le mélange obtenu sur 250 g de glace et 45 ml d'acide chlorhydrique 10-n et on agite le tout jusqu'à ce que le diazotation soit terminée. Après avoir ajouté un peu d'acide sulfamique on verse la suspension du sel de diazonium formée dans une solution, portée à 0-10°, de 17,6 g de 2.4.6-tris - méthylamino - pyrimidine dans 100 ml d'acide acétique à 80 %. Ensuite on neutralise l'excès d'acide minéral avec une solution de soude caustique jusqu'à ce que le mélange réactionnel ne bleuisse plus le papier au rouge Congo. Le colorant répondant à la formule représentée ci-dessus précipite avec une couleur jaune. On le sépare par filtration, on le lave bien à l'eau et on le sèche. Il tient la laine et les fibres de polyamides en nuances jaune rougeâtre, très bien unies et ayant une bonne solidité à la lumière.

Si, au lieu de 31,3 g d'acide 1-(2-amino-phényl-sulfonyl) - benzène - 3 - sulfonique, on utilise la quantité équivalente d'acide 1-amino-naphtalène-6 - sulfonique ou de 1-(2' - sulfo - 4' - chloro - phényl) - 2 - amino - 4 - chloro - benzène et que l'on opère, quant au reste, de la manière indiquée ci-dessus, on obtient également de précieux colorants qui teignent la laine en nuances solides, respectivement brunes et jaunes.

La 2.4.6-tris-méthylamino-pyrimidine utilisée dans le présent exemple s'obtient par réaction de la 2.4.6-trichloro-pyrimidine avec un excès d'une solution aqueuse de méthylamine, à 140° dans un autoclave. On isole le produit du mélange réactionnel par cristallisation et filtration, puis recristallisation dans l'eau.

Exemple 41.



On diazote 31,3 g d'acide 1-(2-amino-phényl-sulfonyl) - benzène - 3 - sulfonique de la manière décrite à l'exemple 40, puis on verse la suspension du sel de diazonium obtenue dans une solution froide de 27 g de 2.6-bis-éthylamino-4-phénylamino-pyrimidine dans 100 ml d'acide acétique à 80 % et on neutralise l'excès d'acide minéral par une lessive de soude caustique. Le colorant répondant à la formule précédente précipite dans le mélange de copulation, avec une couleur brun orange. On le sépare par filtration on le lave bien à l'eau et on le sèche. Il teint la laine et les fibres de polyamide en nuances orange jaune, bien unies et ayant une bonne solidité à la lumière.

La 2.6 - bis - éthylamino - 4 - phénylamino - pyrimidine utilisée dans le présent exemple comme composante de copulation se prépare de la façon suivante.

On verse un mélange de 93 g d'aniline et 200 ml d'acétone dans une solution de 10 g d'acétate de sodium dans 400 ml d'eau, on chauffe l'émulsion formée à 50-55°, on ajoute goutte à goutte 184 g de 2.4.6-trichloro-pyrimidine et, simultanément, une solution pentanormale de soude caustique de manière à maintenir un pH de 5 à 6. On agite le mélange réactionnel pendant 4 heures, puis on le laisse reposer dans l'entonnoir à décantation, on sépare la couche inférieure et on l'évapore. Le résidu d'évaporation fond à 114-128° et est constitué d'un mélange de 2.6-dichloro-4-phénylamino-pyrimidine et de 4.6-dichloro-2-phénylamino-pyrimidine. Pour séparer ces isomères on recristallise le résidu d'évaporation dans 400 ml de benzène et on purifie le produit qui a précipité par chromatographie sur alumine neutre avec, pour éluant, un mélange constitué de 70 % de benzène et de 30 % de chloroforme. La 2.6-dichloro-4-phénylamino-pyrimidine est alors obtenue sous forme d'une poudre cristalline blanche qui fond à 135-136°. On met ce produit en suspension dans l'eau, on y ajoute un excès d'éthylamine sous forme d'une solution aqueuse et on chauffe le tout dans un récipient fermé,

pendant 10 heures, à 150-160°. Après refroidissement on neutralise le mélange réactionnel par de l'acide chlorhydrique, on sépare par filtration la 2.6-bis-éthylamino-4-phénylamino-pyrimidine qui a précipité, on la lave bien à l'eau et on la sèche.

Les composantes de copulation utilisées dans les exemples 1 à 40 précédents ainsi que dans les exemples 42 à 47 et 49 à 73 qui sont donnés ci-dessous se préparent de manière analogue.

On obtient des colorants doués de propriétés

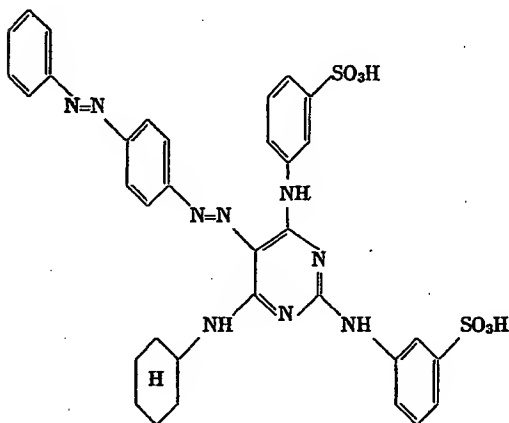
similaires en copulant la quantité équivalente de l'une des composantes de diazotation citée dans la deuxième colonne du tableau II ci-dessous, dans les conditions décrites à l'exemple 41, avec la quantité équivalente de la composante de copulation indiquée sur la même ligne dans la colonne 3 de ce même tableau.

Dans la dernière colonne figurent les nuances des teintures obtenues sur laine avec les colorants azo-pyrimidiniques correspondants.

TABLEAU II

Exemple n°	Composante de diazotation	Composante de copulation	Nuance sur laine
42	Acide 1 - amino - 4 - nitro - benzène - 2 - sulfonique.	2.6 - bis - éthylamino - 4 - phénylamino - pyrimidine.	Brun Rouge
43	Acide 1 - amino - naphthalène - 4 - sulfonique...	Idem.....	Orange
44	1 - amino - 4 - chloracétylamino - benzène - 2 - sulfonique.	Idem.....	Jaune
45	1 - amino - 4 - acroylamino - 2 - sulfonique...	Idem.....	Idem
46	1 - amino - 4 - vinylsulfonyl - benzène.....	2.4 - bis - (3' - sulfophénylamino) - 6 - cyclohexylamino - pyrimidine.	Idem
47	1 - amino - 4 - (β - sulfoxyéthyl - sulfonyl) - benzène.	Idem.....	Idem

Exemple 48.



On diazote directement, de la manière habituelle, 19,7 g de 4-amino-azo-benzène, puis on verse la solution du sel de diazonium obtenu, à une température de 0 à 10°, dans une solution de 54,5 g de 2.4-bis-(3'-sulfophénylamino) - 6 - cyclohexylamino-pyrimidine dans 500 ml d'eau et 12 ml d'une solution 10-n de soude caustique. En ajoutant encore

de la lessive de soude caustique on maintient l'alcalinité du mélange réactionnel : grâce à cela, le sel disodique du colorant disazoïque répondant à la formule ci-dessus se dissout avec une couleur rouge. Après cela, on précipite le produit de copulation formé par addition de chlorure de sodium, on le sépare par filtration, on le lave avec une solution de chlorure de sodium et on le sèche. Le colorant ainsi formé teint, en bain neutre à légèrement acide, la laine et les fibres de polyamides en nuances pures écarlate. Les teintures sur laine se signalent par une très bonne solidité à la lumière, à l'eau de mer, au lavage et au foulon, celles sur fibres de polyamides par leur bon unisson ainsi que par une grande solidité à la lumière, à la transpiration et à l'eau de mer.

La 2.4 - bis - 3' - (sulfophénylamino) - 6 - cyclohexylamino - pyrimidine utilisée dans le présent exemple se prépare de la manière exposée ci-dessous

On agite 286 g de chlorhydrate de 1-amino-3-phénysulfonyl-benzène et 63 g de cyanamide, à la température d'ébullition, dans 1.000 ml d'alcool éthylique absolu jusqu'à ce qu'on ne puisse plus déceler d'amine par diazotation d'une prise d'essai et copulation avec du 2-naphtol. Après refroidissement on ajoute au mélange réactionnel, à une

température de 20 à 30°, 108 g de méthylate de sodium, puis 160 g de malonate de diéthyle, on chauffe le mélange obtenu et on le fait bouillir reflux pendant plusieurs heures. Ensuite on chasse le solvant par distillation, on ajoute de l'eau au résidu et on neutralise la suspension avec de l'acide chlorhydrique. La 2-(3'-phénoxy-sulfonyl-phényla -mino) - 4.6 - dihydroxy - pyrimidine précipite. On la sépare par filtration, on la lave sur le filtre avec de l'eau et on la sèche. On y ajoute ensuite 800 ml d'oxychlorure de phosphore froid, on maintient le mélange formé à reflux pendant 8 heures, on chasse la majeure partie de l'oxychlorure de phosphore en excès par distillation sous pression réduite et on verse le résidu sur de la glace. La 2-(3'-phénoxy-sulfonyl - phénylamino) - 4.6 - dichloro - pyrimidine précipite alors en partie sous forme cristalline et en partie à l'état huileux. On la sépare par filtration, on la lave et on la recristallise dans du chlorobenzène. Le produit ainsi purifié est introduit dans une solution de 173 g d'acide 1-amino-benzène - 3 - sulfonique dans 1.000 ml d'eau et 100 ml d'une solution 10-n de soude caustique et le mélange est maintenu à l'ébullition pendant la nuit. On clarifie par filtration la solution ainsi

formée, renfermant la 2.4-bis-(3'-sulfophényla -mino) - 6 - chloro - pyrimidine, puis on y ajoute 220 g de cyclohexylamine, on chauffe le tout pendant quelques heures dans un récipient fermé à 130°, on refroidit à nouveau, on ajoute 120 g de carbonate de sodium et on chasse l'excès de cyclohexylamine par entraînement à la vapeur d'eau. Au résidu de distillation on ajoute de l'acide chlorhydrique goutte à goutte jusqu'à ce que le papier au rouge congo ne bleuisse plus. En ajoutant ensuite du chlorure de sodium on précipite la 2.4-bis-(3'-sulfophénylamino) - 6 - cyclohexylamino-pyrimidine. On la sépare par filtration, on la lave avec une solution de chlorure de sodium et on la recristallise dans l'eau.

On obtient des colorants disazoïques doués de propriétés analogues en opérant de la même façon que dans le présent exemple mais en utilisant, au lieu des composantes mentionnées à l'exemple 48, les quantités équivalentes des composés amino-azoïques et des composantes de copulation citées dans le tableau III suivant. Les nuances des teintures obtenues sur laine avec les colorants disazo-pyrimidiniques correspondants sont indiquées dans la dernière colonne de ce tableau.

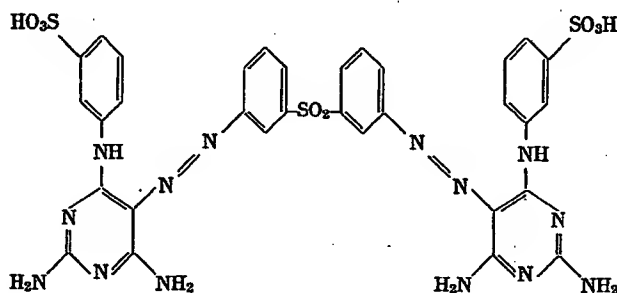
TABLEAU III

Exemple n°	Composé amino-azoïque	Composante de copulation	Nuance sur laine
49	Acide 4 - amino - azobenzène - 3' - sulfonique...	2.4.6 - tris - méthylamino - pyrimidine.....	Rouge
50	<i>Idem</i>	2.6 - bis - éthylamino - 4 - phénylamino - pyrimidine.	Orange
51	4 - amino - azobenzène.....	2.6 - bis - cyclohexylamino - 4 - (3' - sulfophénylamino) - pyrimidine.	Rouge
52	Acide 4 - amino - azobenzène - 3' - sulfonique...	<i>Idem</i>	Orange
53	4 - amino - azobenzène.....	2.6 - bis - phénylamino - 4 - (3' - sulfophénylamino) - pyrimidine.	Rouge
54	4 - amino - azobenzène.....	2.6 - bis - diméthylamino - 4 - (N - éthyl - N - 4' - sulfophénylamino) - pyrimidine.	<i>Idem</i>
55	<i>Idem</i>	2.6 - bis - benzylamino - 4 - (N - éthyl - N - 4' - sulfophénylamino) - pyrimidine.	Orange
56	Acide 1 - amino - 4 - (2' - chlorophénylazo) - naphthalène - 6 - sulfonique.	2.6 - diamino - 4 - (3' - sulfophénylamino) - pyrimidine.	Brun
57	<i>Idem</i>	2.6 - bis - méthylamino - 4 - (β - sulfo - éthylamino) - pyrimidine.	Violet
58	Acide 2 - (4' - amino - 2' - méthylphénylazo) - naphthalène - 6 - sulfonique.	2.6 - bis - méthylamino - 4 - (β - sulfo - éthylamino) - pyrimidine.	<i>Idem</i>
59	<i>Idem</i>	2.6 - diamino - 4 - (3' - sulfophénylamino) - pyrimidine.	Rouge
60	Acide 4 - amino - azobenzène - 3' - sulfonique...	2.6 - bis - méthylamino - 4 - (β - sulfo - éthylamino) - pyrimidine.	Orange
61	Acide 4 - amino - azobenzène - 3' - sulfonique...	2.6 - diamino - 4 - (6' - sulfo - 2' - naphtylamino) - pyrimidine.	<i>Idem</i>
		2.6 - diamino - 4 - (6' - sulfo - 1' - naphtylamino) - pyrimidine.	Rouge
			Orange

TABLEAU III (suite)

Exemple n°	Composé amino-azoïque	Composante de copulation	Nuance sur laine
62	Acide 4 - amino - azobenzène - 2' - sulfonique...	2.6 - diamino - 4 - (3' - sulfo - phénylamino) - pyrimidine.	Rouge
63	Acide 4 - amino - azobenzène - 4' - sulfonique...	Idem.....	Idem
64	Acide 4 - amino - azobenzène - 3 - sulfonique...	Idem.....	Idem
65	4 - amino - 3' - chloroazobenzène.....	Idem.....	Idem
66	4 - amino - 2' - méthoxyazobenzène.....	Idem.....	Idem
67	4 - amino - 4' - méthylazobenzène.....	Idem.....	Idem
68	4 - amino - 2 - méthylazobenzène.....	Idem.....	Idem
69	4 - amino - 2 - méthoxyazobenzène.....	Idem.....	Idem
70	Acide 1 - (4' - amino - 2' - méthylphénylazo) - naphthalène - 6 - sulfonique.	Idem.....	Brun Violet
71	Acide 1 - amino - 4 - phénylazo - naphthalène - 6 - sulfonique.	Idem.....	Idem
72	Acide 1 - (4' - aminophénylazo) - 4 - phénylazonaphthalène - 6 - sulfonique.	Idem.....	Idem
73	Acide 1 - amino - 4 - (4' - phénylazophénylazo) - naphthalène - 6 - sulfonique.	Idem.....	Idem

Exemple 74.



On tétrazote 12,4 g de 1-(3'-amino-phényl-sulfonyl) - 3 - amino - benzène dans 300 ml d'acide acétique glacial avec 30 ml d'acide chlorhydrique 10-n et une solution de 6,9 g de nitrite de sodium. A la solution du sel de tétrazonium formé on ajoute, à 0-10°, une solution de 29,5 g de 2.6-diamino-4-(3' - sulfophénylamino) - pyrimidine dans 600 ml d'eau et 11 ml d'une solution 10-n de soude caustique. On ajoute encore goutte à goutte, au mélange réactionnel, de la lessive de soude caustique jusqu'à ce que le papier au rouge congo ne bleuisse plus. Le sel disodique du colorant disazoïque répondant à la formule représentée ci-dessus précipite sous forme d'un produit solide jaune. On sépare le produit de copulation par filtration et on le lave à l'eau. On le met en suspension dans de l'eau, on chauffe la suspension à 65-70°, on ajoute du

carbonate de sodium jusqu'à ce que le colorant soit totalement passé en solution et, après refroidissement de la solution, on précipite le colorant par addition de chlorure de sodium. On sépare le produit obtenu par filtration, on le lave avec une solution de chlorure de sodium et on le sèche. En bain neutre à légèrement acide, le colorant teint la laine en nuances jaunes pures ayant une bonne solidité à la lumière, à la transpiration, à l'eau de mer, au lavage et au frottement. Sur fibres de polyamides il donne également de précieuses teintures jaunes qui sont solides au mouillé.

Si l'on utilise, au lieu de 12,4 g de 1-(3'-amino-phényl-sulfonyl) - 3 - amino - benzène, 9,4 g de 4.4' - diamino - diphenyle ou 11,4 g de 4' - amino-phényl - amide de l'acide 4-amino-benzoïque et que l'on opère, quant au reste, comme

l'exemple 74, on obtient des colorants qui donnent, sur fibres cellulosiques, des teintures de valeur dont les nuances sont respectivement orange et orange jaune.

On foularde du coton, à 20°, avec une solution à 2 % du colorant préparé selon le premier paragraphe de l'exemple 74, solution qui contient en outre, par litre, 20 g de carbonate de sodium, 100 g d'urée, 10 g de tri-N-acryloyl-hexahydro-triazine-(1.3.5) et 2,5 g d'alginate de sodium; on sèche la marchandise imprégnée, puis on la chauffe à 140° pendant 2 minutes et, pour finir, on la savonne au bouillon pendant 30 minutes : on obtient ainsi une teinture jaune.

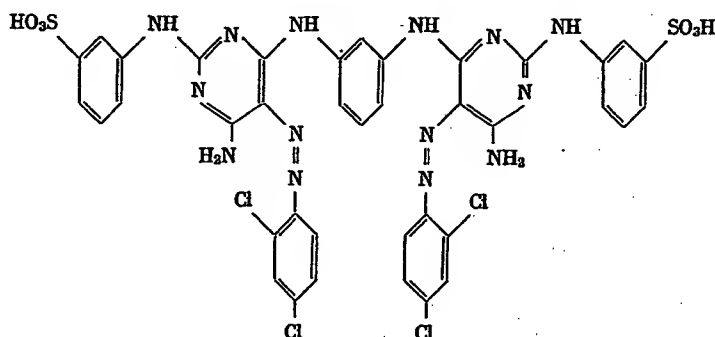
La composante de copulation pyrimidinique se prépare de la manière décrite à l'exemple 187 (voir ci-dessous).

On obtient des colorants doués de propriétés analogues en utilisant, au lieu des composantes mentionnées dans le présent exemple, les quantités équivalentes des composantes de tétrazotation et des composantes de copulation indiquées dans le tableau IV suivant et en opérant, par ailleurs de la même façon. Les nuances des teintures obtenues sur laine avec les colorants azopyrimidiniques correspondants sont indiquées dans la dernière colonne de ce tableau.

TABLEAU IV

Exemple n°	Composante de tétrazotation	Composante de copulation	Nuance sur laine
75	1 - (4' - amino - phényl - sulfonyl) - 4 - amino - benzène.	2.6 - diamino - 4 - (3' - sulfophénylamino) - pyrimidine.	Jaune
76	2.2 - bis - [4' - (2'' - aminophényl - sulfonyloxy) - phényl] - propane.	Idem.....	Idem
77	Sulfure de bis - (2 - amino - 4 - chloro - phényle).	Idem.....	Idem
78	2.2' - diamino - 4.4' - dichloro - diphénylsulfoxyde.	Idem.....	Idem
79	Sulfure de bis - (4 - amino - phényle).....	Idem.....	Idem
80	4.4' - diamino - diphényl - méthane.....	Idem.....	Idem
81	4.4' - diamino - 2.2' - diméthyl - diphényle....	Idem.....	Orange Jaune
82	2.2' - diaminodiphényldisulfimide.....	2.4.6 - tris - méthylamino - pyrimidine.....	Jaune
83	Acide 1.3 - diamino - benzène - 4 - sulfonique...	2.6 - diamino - 4 - phénylamino - pyrimidine...	Idem
84	N - (4' - aminobenzoyl) - amide de l'acide 1 - amino - benzène - 2 - sulfonique.	2.6 - bis - éthylamino - 4 - (4' - sulfophénylamino) - pyrimidine.	Idem
85	4.4' - diaminodiphénylcétone.....	Idem.....	Idem
86	Éther bis - (2 - amino - 4 - phénoxy sulfonyl - phénylique).	Idem.....	Idem
87	N.N' - diméthyl - N.N' - bis - 2 - aminobenzène - sulfonyl - éthylène - diamine.	Idem.....	Idem

Exemple 88.



On diazote de la manière habituelle 16,2 g de 1 - amino - 2,4 - dichloro - benzène, en neutralisant l'excès d'acide minéral par du bicarbonate de sodium. On verse ensuite la solution diazoïque obtenue, à 0-10°, dans une solution aqueuse de 33,4 g de 1,3 - bis-[4'-amino-2'-(3''-sulfophényl-amino) - pyrimidyl - (6') - amino] - benzène, 11 ml d'une solution 10-n de soude caustique et 10 g de carbonate de sodium. Le sel disodique du colorant disazoïque répondant à la formule représentée ci-dessus précipite avec une couleur brune. On dilue le mélange réactionnel avec 1.000 ml d'une solution saturée de chlorure de sodium, on sépare le colorant par filtration, on le lave avec une solution de chlorure de sodium et on le sèche. Le produit se présente

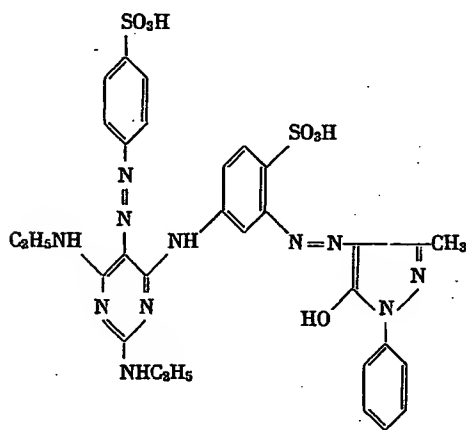
sous forme d'une poudre brune qui, en bain neutre, légèrement acide, teint la laine, la soie et les fibres de polyamides et, en bain neutre contenant des sels minéraux, le coton et la viscose en nuances jaunes.

On obtient des colorants doués de propriétés analogues si l'on utilise, au lieu des composantes citées à l'exemple 88, les quantités équivalentes des composantes de diazotation et des composantes de copulation capables de copuler deux fois, indiquées dans le tableau V suivant, et que l'on opère par ailleurs de la même façon. Les nuances des teintures obtenues sur laine avec les colorants azopyrimidiniques correspondants sont mentionnées dans la dernière colonne du tableau.

TABLEAU V

Exemple n°	Composante de diazotation	Composante de copulation	Nuance sur laine
89	1 - amino - 4 - chlorobenzène.....	1,3 - bis - [2' - amino - 4' - (3'' - sulfophényl-amino) - pyrimidyl - (6') - amino] - benzène.	Jaune
90	Amide de l'acide 1 - amino - benzène - 3 - sulfonique.	Idem.....	Idem
91	1 - amino - 4 - chlorobenzène.....	1,2 - bis - [2' - phénylamino - 4' - (3'' - sulfophényl - amino) - pyrimidyl - (6') - amino] - éthane.	Idem
92	1 - amino - 4 - méthoxybenzène.....	Idem.....	Idem
93	4 - amino - azobenzène.....	Idem.....	Rouge

Exemple 94.



On diazote de la manière habituelle 17,3 g d'acide 1 - amino - benzène - 4 - sulfonique, puis on ajoute, à la suspension diazoïque obtenue, du bi-carbonate

de sodium jusqu'à ce que cette suspension ne donne plus qu'une réaction légèrement acide. On l'introduit ensuite, à une température de 0 à 10°, dans une solution de 35,2 g de 2,6-bis-éthyl-amino-4 - (3' - amino - 4' - sulfophénylamino) - pyrimidine et 10 g de carbonate de sodium dans 300 ml d'eau et 10 ml d'une solution décanormale de soude caustique. Le produit de copulation reste en solution avec une couleur jaune. La réaction terminée, on ajoute une solution de 6,9 g de nitrite de sodium dans de l'eau et on introduit le tout goutte à goutte, à une température inférieure à 10°, dans un mélange de 100 g de glace et 60 ml d'acide chlorhydrique 10-n. On agite le mélange réactionnel jusqu'à ce que la diazotation soit achevée, puis on ajoute du bicarbonate de sodium jusqu'à ce que le papier au rouge congo ne bleuisse plus. Après cela on introduit la suspension diazoïque, à une température de 0 à 10°, dans une solution de 17,4 g de 1-phényl-3-méthyl - 5 - pyrazolone et 10 g de carbonate de sodium dans 200 ml d'eau et 11 ml d'une lessive de soude caustique 10-n. On agite le mélange réactionnel jusqu'à ce que la copulation soit terminée,

après quoi le sel disodique du colorant disazoïque répondant à la formule précédente précipite avec une coloration brun jaune. On sépare par filtration le produit de copulation, on le lave avec une solution de chlorure de sodium et on le sèche. Le colorant se présente sous forme d'une poudre brune qui teint la laine, la soie et les fibres de polyamides en nuances jaunes de grande valeur.

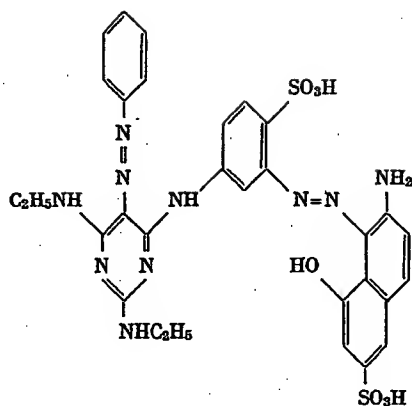
On obtient d'autres colorants azopyrimidiniques

très intéressants, doués de propriétés analogues, si, au lieu des composantes mentionnées dans le présent exemple, on utilise des quantités équivalentes des composantes de diazotation et des premières et secondes composantes de copulation indiquées dans le tableau VI suivant et que l'on opère par ailleurs de la même façon. Les nuances des teintures obtenues sur laine avec les colorants azopyrimidiniques sont indiquées dans la dernière colonne de ce tableau.

TABLEAU VI

Exemple n°	Composante de diazotation	Première composante de copulation	Deuxième composante de copulation	Nuance sur laine
95	Amino-benzène.....	2.6 - bis - éthylamino - 4 - (3' - amino - 4' - sulfophénylamino) - pyrimidine.	1 - phényl - 3 - méthyl - 5 - pyrazolone.	Jaune
96	<i>Idem</i>	<i>Idem</i>	2-hydroxy-naphtalène.....	Orange
97	Acide 1-amino-benzène-4-sulfonique.	<i>Idem</i>	<i>Idem</i>	<i>Idem</i>
98	<i>Idem</i>	<i>Idem</i>	Anilide de l'acide 3-hydroxy-2-naphtolique.	Brun Rouge
99	Amino-benzène.....	2.6 - diamino - 4 - (3' - amino - 4' - sulfophénylamino) - pyrimidine.	1 - (2' - chloro - 5' - sulfophényl) - 3 - méthyl - 5 - pyrazolone.	Jaune
100	<i>Idem</i>	<i>Idem</i>	Acide 2-hydroxynaphtalène-6-sulfonique.	Orange
101	Acide 1-[2', 4'-dichloro-3-triazinyl - (6') - amino] - 3 - amino-benzène-4-sulfonique.	<i>Idem</i>	1 - (4' - sulfophényl) - 3 - méthyl - 5-pyrazolone.	Jaune
102	<i>Idem</i>	<i>Idem</i>	1 - [4'.8' - disulfonaphtyl - (2')] - 3-méthyl-5-pyrazolone.	Jaune
103	Acide 1-(β-chloro-acrylamino) - 3 - aminobenzène - 4 - sulfonique.	<i>Idem</i>	<i>Idem</i>	Jaune
104	Acide 1-amino-benzène-2-sulfonique.	2.6 - bis - éthylamino - 4 - (3' - amino - 4' - sulfophénylamino) - pyrimidine.	Dianilide de l'acide malonique..	Jaune
105	Acide 1-amino-benzène-2-sulfonique.	2.6 - bis - éthylamino - 4 - (3' - amino - 4' - sulfophénylamino) - pyrimidine.	Malonyl-hydrazo-benzène.....	Jaune
106	Acide 1-amino-benzène-2-sulfonique.	2.6 - bis - éthylamino - 4 - (3' - amino - 4' - sulfophénylamino) - pyrimidine.	Acide barbiturique.....	Jaune
107	<i>Idem</i>	<i>Idem</i>	Anilide de l'acide acétyl-acétique.	<i>Idem</i>
108	<i>Idem</i>	<i>Idem</i>	Acide 1-éthyl-3-phényl-barbiturique.	<i>Idem</i>
109	<i>Idem</i>	<i>Idem</i>	1 - (3' - chloro - phényl) - 3 - méthyl-5-pyrazolone.	<i>Idem</i>

Exemple 110.



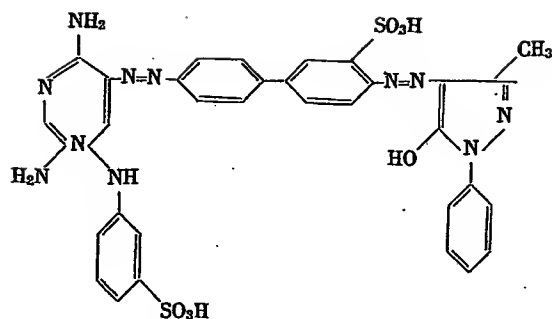
On diazote de la manière habituelle 9,3 g d'aminobenzène et on copule le diazoïque, comme décrit à l'exemple 94, avec 35,2 g de 2.6-bis-éthyl-amino-4-(3'-amino-4'-sulfophényl-amino)-pyrimidine. La copulation terminée, on dilue le mélange réactionnel avec une quantité d'eau chaude suffisante pour que le produit de copulation passe totalement en solution, on ajoute 6,9 g de nitrite de sodium et on introduit la solution jaune obtenue goutte à goutte dans un mélange de glace et de 60 ml d'acide chlorhydrique 10-n. On agite la solution jusqu'à ce que la diazotation soit terminée, on y ajoute un peu d'acide sulfamique et, à une température de 0 à 10°,

on ajoute une solution de 23,9 g d'acide 2-amino-8-hydroxy-naphtalène-6-sulfonique dans 200 ml d'eau et 11 ml d'une solution 10-n d'hydroxyde de sodium. Le colorant disazoïque répondant à la formule précédente précipite alors avec une coloration brun foncé. On ajoute de l'acétate de sodium au mélange de copulation jusqu'à ce que le papier rouge congo ne bleuisse plus et on l'agite jusqu'à ce que la copulation soit terminée. On sépare ensuite le produit de copulation par filtration, on le met à nouveau en suspension dans de l'eau, on ajoute du carbonate de sodium jusqu'à ce que le papier au jaune brillant indique une réaction alcaline persistante, on chauffe jusqu'à dissolution complète du mélange réactionnel et on fait précipiter le produit final par addition de chlorure de sodium. Finalement on le sépare par filtration, on le lave avec une solution de chlorure de sodium et on le sèche. Le colorant ainsi formé a l'aspect d'une poudre foncée qui teint la laine et les articles en polyamides synthétiques en nuances brunes de qualité.

On obtient d'autres colorants azopyrimidiniques très intéressants et ayant des propriétés analogues si l'on opère de la même façon que ci-dessus mais qu'on remplace les composantes mentionnées dans le présent exemple par des quantités équivalentes des composantes de diazotation et des premières et secondes composantes de copulation citées dans le tableau VII suivant. Les nuances des teintures obtenues sur laine avec les colorants azopyrimidiniques correspondants sont indiquées dans la dernière colonne de ce tableau.

TABLEAU VII

Exemple n°	Composante de diazotation	Première composante de copulation	Deuxième composante de copulation	Nuance sur laine
111	Amino-benzène.....	2.6 - bis - éthylamino - 4 - (3' - amino - 4' - sulfophénylamino) - pyrimidine.	1 - phényl - 3 - méthyl - 5 - amino-pyrazole.	Orange
112	Idem.....	Idem.....	2.4.6 - trisméthyl - amino - pyrimidine.	Brun-jaune
113	Acide 1-amino-benzène-4-sulfonique.	Idem.....	Idem.....	Idem
114	Idem.....	Idem.....	1 - phényl - 3 - méthyl - 5 - amino-pyrazole.	Jaune
115	1-amino-2-chloro-benzène.....	2.6 - diamino - 4 - (3' - amino - 4' - sulfophénylamino) - pyrimidine.	Acide 2-aminonaphtalène-6-sulfonique.	Orange



On ajoute goutte à goutte une solution de 26,4 g d'acide 4.4' - diamino - diphenyle - 3 - sulfonique et 13,8 g de nitrite de sodium dans 150 ml d'eau et 10 ml d'une solution 10-n d'hydroxyde de sodium à un mélange de 70 ml d'acide chlorhydrique 10-n et de glace et on agite le mélange réactionnel, à 0-10°, jusqu'à ce que la diamine soit totalement tétrazotée. A la même température on verse la solution du sel de tétrazonium obtenu dans une fine suspension de 28,1 g de 2.6-diamino-4-(3'-sulfophényl)-amino-pyrimidine que l'on a préparée en dissolvant le composé pyrimidinique dans 500 ml d'eau chaude et 11 ml d'une solution 10-n d'hydroxyde de sodium et en précipitant par de l'acide acétique. On ajoute goutte à goutte au mélange réactionnel une quantité suffisante de lessive de soude caustique pour que le pH atteigne une valeur de 4-5 et on agite le mélange jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de composé pyrimidinique libre. Après cela on introduit le mélange de copulation à 0-10°, dans une solution de 17,4 g de 1-phényl-3-méthyl-5-pyrazolone dans 200 ml d'eau et 11 ml d'une lessive de soude caustique 10-n et, en même temps, on ajoute goutte à goutte de la lessive de soude caustique de telle façon que le mélange réac-

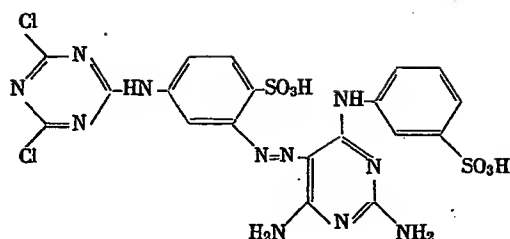
tionnel reste constamment alcalin. On continue d'agiter jusqu'à ce que la formation du colorant soit terminée, après quoi le sel disodique du colorant disazoïque répondant à la formule représentée plus haut se trouve sous forme d'une suspension rouge foncé. On dilue alors la suspension avec 1.000 ml d'une solution chaude saturée de chlorure de sodium et on sépare le colorant par filtration. On lave ce dernier avec une solution de chlorure de sodium et on le sèche. Le produit final se présente sous forme d'une poudre foncée qui teint la laine, les fibres de polyamides synthétiques, le coton et la viscose en nuances orange.

On obtient d'autres colorants azopyrimidiniques très intéressants et possédant des propriétés analogues si l'on utilise, au lieu des composantes citées dans le présent exemple, des quantités équivalentes des composantes de tétrazotation et des premières et secondes composantes de copulation mentionnées dans le tableau VIII et que l'on opère, par ailleurs, de la même façon que ci-dessus. Les nuances des teintures obtenues sur laine avec les colorants azopyrimidiniques correspondants sont indiquées dans la dernière colonne de ce tableau.

TABLEAU VIII

Exemple n°	Composante de tétrazotation	Première composante de copulation	Deuxième composante de copulation	Nuance sur laine
117	Acide 4.4'-diamino-diphényle-3-sulfonique.	2.4.6 - tris - méthylamino - pyrimidine.	1 - (3' - sulfophényl) - 3 - méthyl - 5-pyrazolone.	Orange brun
118	Idem.....	Idem.....	Acide 2-hydroxy-naphtalène-6-sulfonique.	Brun
119	Idem.....	2.6 - diamino - 4 - (3' - sulfophényl-amino)-pyrimidine.	1 - (3' - chloro - phényl) - 3 - méthyl-5-pyrazolone.	Orange
120	Idem.....	Idem.....	2-hydroxy-naphtalène.....	Brun violet
121	4.4' - diamino - diphenyle.....	Idem.....	1 - (2' - chloro - 5' - sulfophényl) - 3-méthyl-5-pyrazolone.	Orange
122	Idem.....	Idem.....	Acide 2-hydroxy-naphtalène-6-sulfonique.	Brun violet

Exemple 123.



On délaie 33,6 g du produit de condensation primaire obtenu à partir de 1 mole de chlorure de cyanuryle et 1 mole d'acide 1.3-diamino-benzène-4-sulfonique dans 300 ml d'eau, 300 g de glace et 30 ml d'acide chlorhydrique à 30 % et on diazote, à 0-5°, avec 6,9 g de nitrite de sodium. La suspension diazoïque obtenue, qui est acide au congo, est

portée à un pH de 4,5 avec une solution de carbonate de sodium, puis elle est versée dans une solution de 28 g de 2.6-diamino-4-(3'-sulfo-phényl-amino)-pyrimidine dans 900 ml d'eau et 20 g de bicarbonate de sodium. La copulation terminée on précipite le colorant par addition de chlorure de sodium, on le sépare par filtration, on le lave avec une solution de chlorure de sodium et on le sèche à 40° sous pression réduite. Le colorant mono-azoïque obtenu, qui répond à la formule représentée au début du présent exemple, a l'aspect d'une poudre jaune qui se dissout dans l'eau en donnant une coloration d'un jaune tirant sur le vert.

Par ce mode opératoire on obtient, à partir des produits de condensation primaires ou secondaires répondant aux formules représentées dans la colonne 2 du tableau IX ci-dessous et des composantes de copulation citées dans la colonne 3, des colorants qui teignent le coton en les nuances indiquées dans la colonne 4.

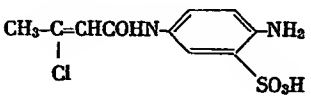
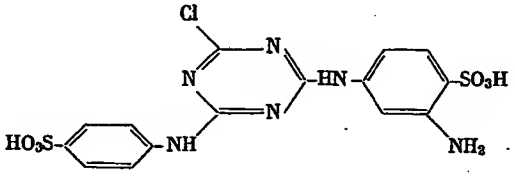
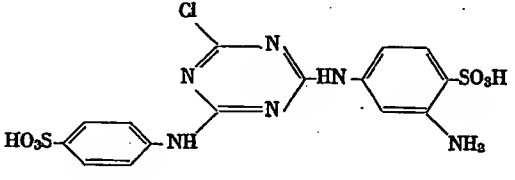
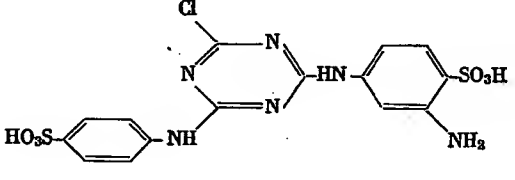
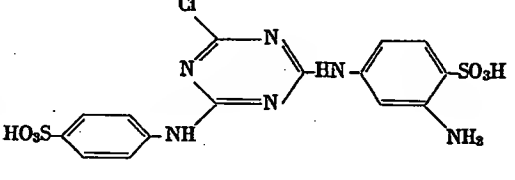
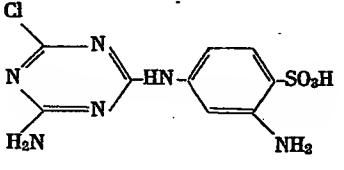
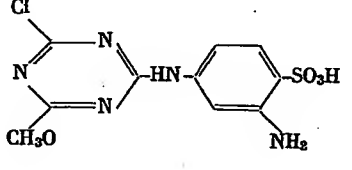
TABLEAU IX

Exemple n°	Composante de diazotation	Composante de copulation	Nuance sur coton
124		2.6 - diamino - 4 - (4' - sulfophénylamino) - pyrimidine.	Jaune tirant sur le vert
125		Idem	Jaune
126		Idem	Jaune tirant sur le vert
127		2.6 - bis - (3' - sulfophényl - amino) - 4 - amino - pyrimidine.	Jaune

TABLEAU IX (suite)

Exemple n°	Composante de diazotation	Composante de copulation	Nuance sur coton
128		2.6 - bis - (3' - sulfophényl - amino) - 4 - amino - pyrimidine.	Jaune
129		Idem	Idem
130		2.6 - bis - (4' - sulfophényl - amino) - 4 - amino - pyrimidine.	Idem
131		2.6 - bis - (4' - sulfophényl - amino) - 4 - amino - pyrimidine.	Idem
132		2.6 - bis - (4' - sulfophénylamino) - 4 - amino - pyrimidine.	Idem
133		Idem	Idem
134		Idem	Idem
135		2.6 - bis - (3' - sulfophénylamino) - 4 - phényl - amino - pyrimidine.	Jaune tirant sur le rouge

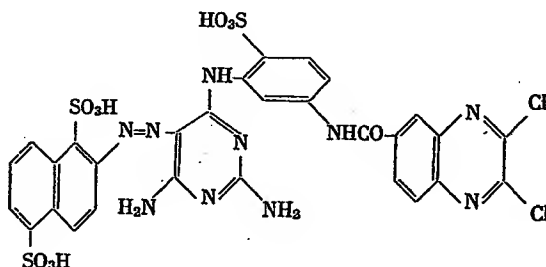
TABEAU IX (suite)

Exemple n°	Composante de diazotation	Composante de copulation	Nuance sur coton
136		2.6 - bis - (3' - sulfophényl - amino) - 4 - phénylamino - pyrimidine.	Jaune tirant sur le rouge
137		2.4.6 - triamino - pyrimidine	Jaune tirant sur le vert
138		2.4.6 - tris - méthylamino - pyrimidine...	Idem
139		4 - sulfo - éthylamino - 2.6 - di - amino - pyrimidine.	Idem
140		2.6 - diamino - 4 - (2' - chloro - 4' - sulfo - phényl - amino) - pyrimidine.	Idem
141		2.6 - bis - (3' - sulfophénylamino) - 4 - amino - pyrimidine.	Jaune
142		Idem.....	Idem

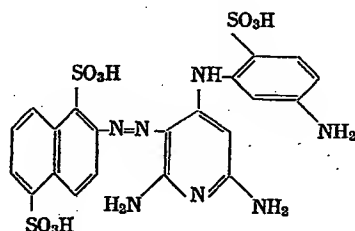
On dissout 4 g d'un colorant obtenu selon les exemples 123 à 142 dans 1.000 ml d'eau et on ajoute à la solution 20 g de carbonate de sodium. Dans ce bain, à 20°, on introduit 100 g de coton, on porte la température du bain, en 30 minutes, à 40° ou à 90° suivant la composante réactive, on ajoute à la solu-

tion 80 g de chlorure de sodium et on teint la marchandise pendant une heure à la même température. Ensuite on rince la teinture obtenue et on la savonne à l'ébullition pendant 15 minutes. On obtient ainsi une teinture d'un jaune profond qui est solide au lavage.

Exemple 143 :



Dans 1.000 ml d'eau on dissout à neutralité, à l'état de sel sodique, 61 g du colorant amino-azoïque répondant à la formule suivante :



colorant que l'on a obtenu par copulation du diazoïque de l'acide 2-naphtylamine-1.5 - disulfonique avec la 2.6-diamino-4-(3'-amino-6'-sulfophénylamino) - pyrimidine. A cette solution du colorant on ajoute goutte à goutte, à 40°, une solution de 29 g de chlorure de l'acide 2.3 - dichloro-quinoxaline-6 - carboxylique dans 50 ml d'acétone et on main-

tient le pH à 7 en ajoutant simultanément une solution de carbonate de sodium. La condensation terminée on précipite le colorant par addition de chlorure de sodium, on le sépare par filtration et on le lave avec une solution de chlorure de sodium. Après séchage sous pression réduite on obtient, à 40°, une poudre jaune qui se dissout dans l'eau avec une coloration jaune.

Si l'on teint ou imprime du coton ou de la cellulose régénérée avec ce colorant par les procédés usuels pour les colorants réactifs on obtient des teintures ou des impressions jaunes ayant de bonnes propriétés de solidité.

On obtient d'autres colorants jaunes ayant des propriétés analogues en faisant réagir les colorants amino-azoïques cités dans la colonne 2 du tableau X suivant, conformément aux indications données dans cet exemple, avec des quantités équivalentes des composantes réactives mentionnées dans la colonne 3, aux températures indiquées dans la colonne 4.

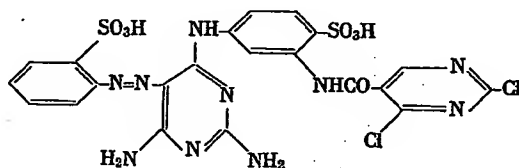
TABLEAU X

Exemple n°	Colorant amino-azoïque	Composante réactive	Température
144	Acide 1 - aminobenzène - 2.4 - disulfonique → 2.6 - diamino - 4 - (3' - amino - 6' - sulfophénylamino) - pyrimidine.	Chlorure de l'acide 3 - nitro - 6 - fluoro - benzène - carboxylique.	20-40°
145	Acide 2 - naphtylamine - 1.5 - disulfonique → 2.6 - diamino - 4 - (3' - aminophénylamino) - pyrimidine.	2.4.5.6 - tétrachloro - pyrimidine.....	80-90°
146	Idem.....	Chlorure de l'acide 3 - nitro - 4 - fluoro - benzène - carboxylique.	20-40°

TABLEAU X (suite)

Exemple n°	Colorant amino-azoïque	Composante réactive	Température
147	Acide 1-aminobenzène - 2.5 - disulfonique → 2.6 - diamino - 4 - (3' - amino - 4' - sulfophényl- amino) - pyrimidine.	Chlorure de l'acide 2.4 - dichloropyrimidine - 5 - carboxylique.	0-10°
148	Idem.....	Chlorure de l'acide 2.4 - dichloropyrimidine - 6 - carboxylique.	20-40°
149	Idem.....	2.4.6 - trichloro - s - triazine.....	0-10°
150	Acide 1-aminobenzène - 2.5 - disulfonique → 2.6 - diamino - 4 - (3' - amino - 6' - sulfophényl- amino) - pyrimidine.	Chlorure de l'acide 1.4 - dichlorophthalazine - 6 - sulfonique.	40-60°
151	Idem.....	Chlorure de l'acide 2 - chlorobenzoxazole - 5 - sulfonique.	30-50°
152	Idem.....	Chlorure de l'acide 2.3 - dichloro - quinoxaline - 6 - sulfonique.	40-60°
153	Idem.....	2 - diméthylamino - 4 - (N - chloroformyl - N - méthylamino) - 6 - fluoro - s - triazine.	0-20°

Exemple 154 :



On dissout 29,6 g de 2.6-diamino-4-(3'-amino-4'-sulfophénylamino) - pyrimidine dans 1.000 ml d'eau à un pH de 8, puis on refroidit la solution à 0-5°. A cette température on ajoute goutte à goutte en 30 minutes une solution de 24 g de chlorure de l'acide 2.4-dichloro-pyrimidine-5-carboxylique dans 100 ml d'acétone et on maintient le pH du mélange réactionnel à 7-8 par addition d'une solution de carbonate de sodium. Dès que l'on ne peut plus déceler de composé aminé inaltéré on ajoute au mélange réactionnel 30 g de bicarbonate de sodium, puis on y verse une solution de 17,3 g d'acide 1-aminobenzène - 2 - sulfonique diazoté. La copulation terminée on clarifie le mélange réactionnel, après quoi on ajoute du chlorure de sodium à la solution réactionnelle, on sépare par filtration le colorant qui a précipité et on le lave avec une solution de chlorure de sodium. Après séchage à 40° sous pression réduite on obtient une poudre jaune

qui se dissout dans l'eau avec une coloration jaune.

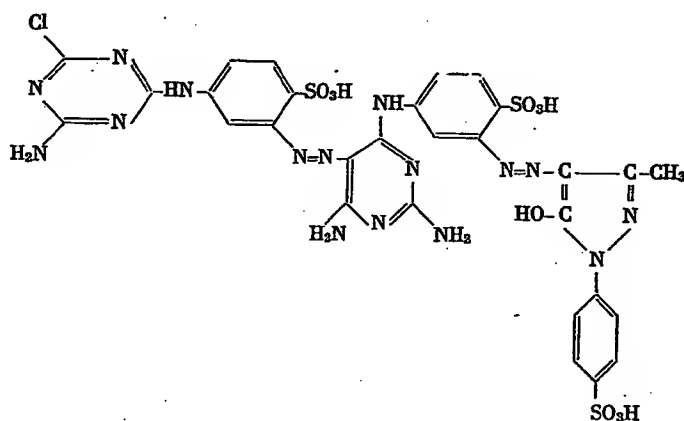
On foularde du coton avec une solution à 2 % de ce colorant, solution qui renferme en outre, par litre, 20 g de bicarbonate de sodium et 200 g d'urée, à une température de 20°, on sèche ensuite la marchandise imprégnée, on la chauffe pendant 2 minutes à 140° et, pour finir, on la savonne au bouillon pendant 30 minutes : on obtient ainsi une teinture jaune, pure et intense.

On obtient des colorants jaunes doués de propriétés analogues en condensant les composantes de copulation aminées citées dans la colonne 2 du tableau XI suivant, conformément aux indications du présent exemple, avec les composantes réactives mentionnées dans la colonne 3, aux températures indiquées dans la colonne 4, puis en copulant avec les composantes de diazotation citées dans la colonne 5.

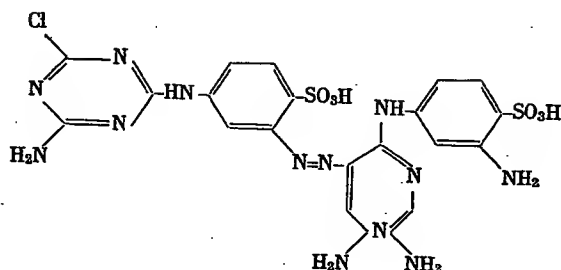
TABLEAU XI

Exemple n°	Composante de copulation acylable	Composante réactive	Température °C	Composante de diazotation
155	2.6 - diamino - 4 - (3' - amino - 4' - sulfophénylamino) - pyrimidine.	2.4.6-trichloro-s-triazine.....	0-5	Acide 2-naphtylamine-1.5-disulfonique.
156	<i>Idem.</i>	2.4.5.6-tétrachloro-pyrimidine...	80-90	<i>Idem.</i>
157	<i>Idem.</i>	Chlorure de l'acide 2.4-dichloro-pyrimidine-6-carboxylique.	20-40	Acide 1-amino-benzène-2-sulfonique.
158	2.6 - diamino - 4 - (3' - amino - phénylamino) - pyrimidine.	Chlorure de l'acide 2.3-dichloro-quinoxaline-6-carboxylique.	40-60	Acide 1-amino-benzène-2.4-disulfonique.
159	<i>Idem.</i>	2 - (4' - sulfophényl-amino) - 4.6 - dichloro-s-triazine.	20-40	Acide 1-amino-benzène-2.5-disulfonique.
160	<i>Idem.</i>	2.4.6-trichloropyrimidine.....	80-90	<i>Idem.</i>
161	<i>Idem.</i>	Chlorure de β(4.5-dichloro-6-pyridazonyl-1)-propionyle.	20-40	Acide 2-naphtyl-amine-1.5.7-trisulfonique.
162	<i>Idem.</i>	Chlorure d'acide de la 1-(4'-carboxyphényl) - 4.5 - dichloropyridazone-(6).	20-40	<i>Idem.</i>
163	2.6 - diamino - 4 - (3' - amino - 6' - sulfophénylamino) - pyrimidine.	Chlorure de l'acide β-chloro-acrylique.	20-40	Acide 3-amino-6-chloro-benzène-1-sulfonique.
164	<i>Idem.</i>	Chlorure de l'acide β-chloro-crotonique.	30-50	Acide 2-amino-5-méthyl-benzène-1-sulfonique.
165	<i>Idem.</i>	Chlorure de l'acide 1.4-dichloro-phthalazine-6-carboxylique.	20-40	Acide 2-naphtyl-amine-1.5-disulfonique.
166	<i>Idem.</i>	Chlorure de l'acide 2-chloro-benzoxazole-6-carboxylique.	30-50	<i>Idem.</i>
167	<i>Idem.</i>	Chlorure de l'acide 2-chloro-benzothiazole-6-carboxylique.	30-50	<i>Idem.</i>
168	2.6 - diamino - 4 - (3' - amino - 6' - sulfophénylamino) - pyrimidine.	2 - éthylamino - 4 - (N - chloroformyl - N - éthylamino) - 6 - chloro-s-triazine.	20-30	Acide 2-naphtylamine-1.5-disulfonique.
169	<i>Idem.</i>	Chlorure de l'acide 2-chloro-4-méthyl - thiazole - (1.3) - 5 - carboxylique.	30-50	<i>Idem.</i>

Exemple 170 :



On met en suspension dans 1.000 ml d'eau 62,3 g du colorant amino-monoazoïque répondant à la formule suivante :



colorant que l'on a obtenu par copulation, selon l'exemple 123, du diazoïque de l'acide 1-amino-3-[2' - chloro - 4' - amino - triazinyl - (6') - amino] - benzène - 6 - sulfonique avec la 2.6 - diamino - 4 - (3' - amino - 4' - sulfophénylamino) - pyrimidine, et on diazote à 0-10° avec 30 ml d'acide chlorhydrique à 30 % et 6,9 g de nitrite de sodium. Ensuite on verse la suspension diazoïque obtenue dans une solution du sel sodique de 25,4 g de 1-(4'-sulfo-phényl) - 3 - méthyl - 5 - pyrazolone dans 200 ml d'eau et 30 g de bicarbonate de sodium. La copulation terminée on précipite le colorant par addition de chlorure de sodium, on le sépare par filtration et

on le lave avec une solution diluée de chlorure de sodium. Ce colorant, une fois séché, se présente sous forme d'une poudre jaune qui se dissout dans l'eau en donnant une coloration jaune.

On obtient d'autres colorants réactifs doués de propriétés analogues en utilisant, au lieu des composantes citées dans le présent exemple, des quantités équivalentes des composantes de diazotation et des premières et secondes composantes de copulation mentionnées dans le tableau XII suivant. Les nuances des teintures obtenues sur laine ou sur coton avec les colorants réactifs sont indiquées dans la dernière colonne de ce tableau.

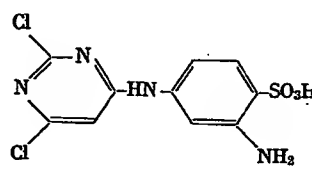
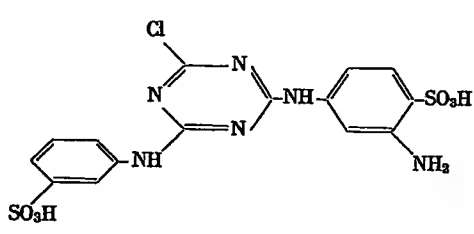
TABLEAU XII

Exemple n°	Composante de diazotation	Première composante de copulation	Deuxième composante de copulation	Nuance
171		2.6 - diamino - 4 - (3' - amino - phénylamino) - pyrimidine.	1 - (2'.5' - dichloro - 4' - sulfophényl) - 3 - méthyl - 5 - pyrazolone.	Jaune
172		2.6 - diamino - 4 - (3' - amino - 4' - sulfo - phénylamino) - pyrimidine.	1 - (2'.5' - disulfo - phényl) - 3 - méthyl - 5 - pyrazolone.	Jaune
173		2.6 - diamino - 4 - (3' - amino - 4' - sulfo - phényl - amino - carbonyl - (3') - phénylamino) - pyrimidine.	1 - (2' - chloro - 5' - sulfophényl) - 3 - méthyl - 5 - pyrazolone.	Jaune

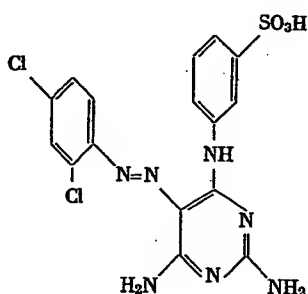
TABLEAU XII (suite)

Exemple n°	Composante de diazotation	Première composante de copulation	Deuxième composante de copulation	Nuance
174		2.6 - diamino - 4 - (3' - amino - 4'' - sulfo - phényl - amino - carbonyl(3') - phényl - amino) - pyrimidine.	1 - (3' - sulfophényl) - 3 - méthyl - 5 - pyrazolone.	Jaune
175		Idem.....	Acide 1-(4'-sulfo-phényl)-5-pyrazolone-3-carboxylique.	Jaune
176		2.6 - diamino - 4 - (3' - amino - 4'' - sulfo - phényl - amino - carbonyl(3') - phényl - amino) - pyrimidine.	1 - [4'.8' - disulfo - naphthyl - (2')] - 3 - méthyl-5-pyrazolone.	Jaune
177		Idem.....	1 - [5'.7' - disulfo - naphthyl - (2')] - 3 - méthyl-5-pyrazolone.	Jaune
178		Idem.....	Acide 1-(4'-sulfo-phényl)-5-pyrazolone-3-carboxylique.	Jaune
179		Idem.....	2 - (3' - sulfophényl - amino) - 4 - (3' - sulfophényl - amino) - 6 - amino-pyrimidine.	Jaune
180		Idem.....	Acide 2 - hydroxy - naphthalène-3.6-disulfonique.	Orange

TABLEAU XII (suite)

Exemple n°	Composante de diazotation	Première composante de copulation	Deuxième composante de copulation	Nuance
181	Acide 1-amino-benzène-2.5-disulfonique.....	Idem.....	2-(4'-sulfophénylami- no)-4-[3'-(2''-5''-6''- trichloro-pyrimidyl- 4''-amino)-phényl- amino]-6-méthyl- amino-pyrimidine.	Jaune
182	Acide 2-amino-naphtalène-1.5-disulfonique.....	Idem.....	Idem.....	Idem
183	Acide 1-amino-benzène-2-sulfonique.....	Idem.....	Acide 1-[4'-amino-6'- chloro-1'.3'.5'-tria- zinyl-(2')-amino]- 8-hydroxynaphta- lène-4.6-disulfo- nique.	Écarlate
184	1-amino-benzène-2.4-disulfonique.....	Idem.....	1-[2'-sulfo-5'- (2''.6''-dichloro- 1''.3''.5''-triazinyl- 4''-amino)-phényl]- 3-méthyl-5-pyrazo- lone.	Jaune
185		2.6-diamino-4-(3'- amino-4'-sulfophé- nyl-amino)-pyrimi- dine.	2-(4'-sulfophényl- amino)-4-[6'-sulfo- 3'-(2''.6''-dichloro- pyrimidyl-4''- amino)-phényla- mino]-6-amino- pyrimidine.	Jaune
186		Idem.....	Acide 1-[4'-chloro-6'- (3''-sulfophényl- amino)-1'.3'.5'-tria- zinyl-2'-amino]- 8-hydroxynaphta- lène-3.6-disulfo- nique.	Écarlate

Exemple 187 :



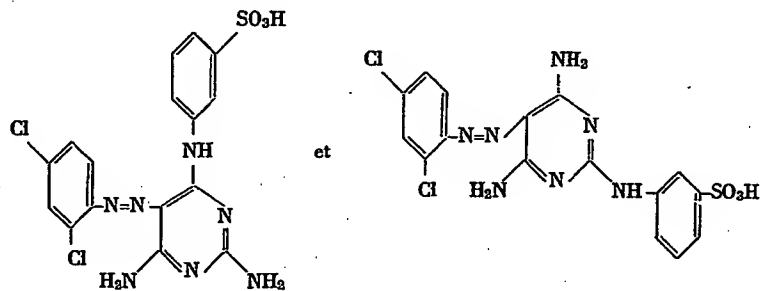
A une solution de 173 g d'acide 1-amino-benzène-3-sulfonique dans 1000 ml d'eau et 100 ml d'une solution 10 n de soude caustique on ajoute 180 g de 2-amino-4.6-dichloro-pyrimidine (préparée d'après M. J. Langermann et C. K. Banks, J. American Chem. Soc. 73, 3012(1951) ainsi que 500 ml de dioxanne. On agite le mélange à la température d'ébullition et on le maintient à neutralité par addition goutte à goutte d'une solution aqueuse de carbonate de sodium. Dès que l'acide 1-amino-benzène-3-sulfonique a réagi on filtre le mélange réactionnel et on évapore le filtrat à siccité. On dissout le résidu dans de l'eau. Après qu'on a

acidifié cette solution avec de l'acide chlorhydrique la 2-amino-4-(3'-sulfophénylamino) - 6 - chloro - pyrimidine précipite à l'état de bétaine. On la sépare par filtration et on la purifie par dissolution dans une solution diluée chaude d'hydroxyde de sodium, précipitation avec de l'acide chlorhydrique et nouvelle filtration.

Le produit solide humide ainsi obtenu est agité pendant 12 heures à 140°, dans un récipient fermé, avec 300 ml d'une solution aqueuse à 25 % d'ammoniac. Après refroidissement on acidifie le mélange réactionnel avec de l'acide chlorhydrique, ce qui fait précipiter la 2.6-diamino-4-(3'-sulfophénylamino) - pyrimidine sous forme de sa bétaine. On la sépare par filtration et on la purifie en la dissolvant dans une solution diluée chaude d'hydroxyde de sodium, en la précipitant avec de l'acide chlorhydrique et en la séparant à nouveau par filtration. Pour finir on lave convenablement le produit avec de l'eau et on le sèche.

On met en suspension dans 1 000 ml d'eau 31 g de la 2.6-diamino-4-(3'-sulfophénylamino)-pyrimidine préparée de cette façon et on la dissout en milieu légèrement alcalin en ajoutant une lessive de soude caustique. A cette solution on ajoute 10 g de carbonate de sodium, on la refroidit et on la mélange avec une solution du chlorure de diazonium obtenu à partir de 16,2 g de 1-amino-2.4-dichloro-benzène, solution qui est refroidie par de la glace et neutralisée par du bicarbonate de sodium. Il se forme alors le colorant répondant à la formule représentée ci-dessus, sous forme de son sel sodique. On chauffe à 80° la suspension jaune du colorant, on y ajoute 20 % de son volume de chlorure de sodium, on isole par filtration le colorant qui a précipité, on le lave avec une solution diluée de chlorure de sodium et on le sèche. Il se présente sous forme d'une poudre brun jaune qui teint la laine et les textiles de polyamides synthétiques en nuances jaunes bien unies.

Exemple 188 :



a. On dissout 173 g d'acide 1-amino-benzène-3-sulfonique dans 1 000 ml d'eau et 100 ml d'une solution 10-n d'hydroxyde de sodium. A cette solution on ajoute goutte à goutte, à 50°, 184 g de 2.4.6-trichloro-pyrimidine et, en même temps, une quantité supplémentaire de lessive de soude caustique 10-n de manière à maintenir le pH du mélange à 5-6. On agite à 50° et à un pH de 5-6 jusqu'à ce que la réaction soit terminée, puis on ajoute au mélange réactionnel 240 g de chlorure de sodium. On observe alors la précipitation d'un mélange de 2.6-dichloro-4-(3'-sulfophénylamino)-pyrimidine et de 2-(3'-sulfophénylamino)-4.6-dichloropyrimidine. On le sépare par filtration et on le lave avec une solution à 20 % de chlorure de sodium.

On chauffe le gâteau de filtration humide, dans un récipient fermé, à 140° avec 600 ml d'une solution aqueuse à 25 % d'ammoniac et on agite le mélange pendant plusieurs heures à cette température. On le refroidit ensuite à 80° et on y ajoute goutte à goutte de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce qu'il ait une réaction acide au congo. Cela fait précipiter le produit réactionnel. Il se présente sous forme

d'un mélange de 2.6-diamino-4-(3'-sulfophénylamino)-pyrimidine et de 2-(3'-sulfophénylamino)-4.6-diamino-pyrimidine. On sépare par filtration le produit cristallisé, on le lave bien à l'eau et on le sèche.

On dissout 0,11 mol. g de ce mélange dans 900 ml d'eau et 16 ml d'une lessive de soude caustique, on saupoudre la solution avec 10 g de carbonate de sodium et on la refroidit. Ensuite on la mélange lentement avec une solution neutre et glacée du sel de diazonium provenant de 16,2 g de 1-amino-2.4-dichloro-benzène. Il se forme alors un mélange des colorants mono-azoïques répondant aux formules représentées ci-dessus, sous forme de leurs sels sodiques. La copulation terminée, on précipite les colorants par addition de chlorure de sodium au mélange réactionnel, on les sépare par filtration, on lave le produit sur le filtre avec une solution diluée de chlorure de sodium et on le sèche. Il a l'aspect d'une poudre brun jaune qui, en bain légèrement acidifié par de l'acide formique ou de l'acide acétique, sans autres adjuvants, fournit des teintures jaunes bien unies, sans stries, sur des

filés et des tissus de laine et/ou de fibres de polyamides synthétiques, en particulier sur des tissus de polyamides qui ont tendance à donner des teintures barrées.

Si l'on utilise, au lieu de 16,2 g de 1-amino-2,4-dichloro-benzène, la quantité équivalente de l'une des composantes de diazotation suivantes, et que l'on opère, quant au reste, de la même façon que dans le présent exemple, on obtient des colorants qui teignent également la laine et les fils de polyamides synthétiques en nuances jaunes bien unies.

- b. 1-amino-2-chloro-benzène,
- c. 1-amino-3-chloro-benzène,
- d. 1-amino-4-chloro-benzène,
- e. 1-amino-4-bromo-benzène,
- f. 1-amino-2,3-dichloro-benzène,
- g. 1-amino-2,4-dibromo-benzène,
- h. 1-amino-2,5-dichloro-benzène,
- i. 1-amino-2,6-dichloro-benzène,
- j. 1-amino-3,4-dichloro-benzène,
- k. 1-amino-2,5-dibromo-benzène,
- l. 1-amino-2-chloro-6-méthyl-benzène,
- m. 1-amino-2-méthylsulfonyl-benzène,
- n. 1-amino-3-méthylsulfonyl-benzène,
- o. 1-amino-4-méthylsulfonyl-benzène,
- p. 1-amino-4-éthylsulfonyl-benzène,
- q. 1-amino-4-butylsulfonyl-benzène,
- r. 1-amino-3-méthylsulfonyl-6-méthyl-benzène,
- s. 1-amino-2-carboxy-benzène,
- t. 1-amino-3-trifluorométhyl-benzène,
- u. 1-amino-3-méthylsulfonyl-6-chloro-benzène,
- v. 1-amino-2-cyano-benzène,
- w. 1-amino-4-cyano-benzène,
- x. 1-amino-3-formyl-benzène,
- y. 1-amino-2-méthoxycarbonyl-benzène,
- z. 1-amino-4-isopropoxycarbonyl-benzène,
- aa. 1-amino-3-carbamoyl-benzène,
- bb. 1-amino-4-carbamoyl-benzène,
- cc. 1-amino-2-(N.N-diméthylcarbamoyl)-benzène,
- dd. 1-amino-4-(N.N-diéthylcarbamoyl)-benzène,
- ee. 1-amino-4-(β -hydroxy-éthyl)-benzène,
- ff. 1-amino-4-carboxyméthyl-benzène,

- gg. 1-amino-4-(β -acétoxy-éthyl)-benzène,
- hh. 1-amino-4-(β -éthoxy-éthyl)-benzène,
- ii. 1-amino-4-(éthoxy-carbonyl-méthyl)-benzène,
- jj. 1-amino-4-cyanométhyl-benzène,
- kk. 1-amino-2-méthoxy-benzène,
- ll. 1-amino-2-éthylthio-5-sulfamoyl-benzène,
- mm. 1-amino-4-acétyl-benzène,
- nn. 1-amino-2-diméthylamino-5-sulfamoyl-benzène,
- oo. 1-amino-3-acétylamino-benzène,
- pp. 1-amino-4-(N-éthyl-N-acétylamino)-benzène,
- qq. 1-amino-4-sulfamoyl-benzène.
- rr. 1-amino-4-(N-éthyl-N-méthoxycarbonylamino)-benzène,
- ss. 1-amino-4-(N-éthyl-N-méthylsulfonylamino)-benzène,
- tt. 1-amino-3-sulfamoyl-benzène,
- uu. 1-amino-2-(N.N-diméthylsulfamoyl)-benzène,
- vv. 1-amino-2-(N.N-diéthylsulfamoyl)-benzène,
- ww. 1-amino-3-(N-méthyl-N-butylsulfamoyl)-benzène,
- xx. 1-amino-3-(N.N-dipropylsulfamoyl)-benzène,
- yy. 1-amino-3-(N-éthyl-N-(β -hydroxyéthyl)-sulfamoyl)-benzène,
- zz. 1-amino-2-chloro-5-sulfamoyl-benzène,
- ab. 1-amino-2-méthyl-4-(N.N-diméthylsulfamoyl)-benzène,
- ac. 1-amino-2-méthyl-5-(N-isopropylsulfamoyl)-benzène.

Si on utilise, au lieu de 16,2 g de 1-amino-2,4-dichloro-benzène, la quantité équivalente de l'une des composantes de diazotation citées dans le tableau XIII ci-dessous et, comme composante de copulation, un mélange de composés pyrimidiniques isomères préparé selon le procédé décrit dans le présent exemple à l'aide de quantités équivalentes des composantes réactionnelles citées dans les troisième et quatrième colonnes du tableau XIII, et que l'on opère, par ailleurs, de la même façon, on obtient également de précieux colorants qui teignent la laine en les nuances indiquées dans la dernière colonne de ce tableau.

TABLEAU XIII

Exemple N°	Composante de diazotation	Composante de copulation obtenue à partir de la 2,4,6-trichloropyrimidine et des composantes suivantes :		Nuance sur laine
		1 ^{re} composante	2 ^e composante	
189	1-amino-naphtalène.....	Acide 1-aminobenzène-4-sulfonique.	Éthylamine.....	Orange jaune
190	1-amino-4-chloro-naphtalène.	Idem.....	Idem.....	Idem
191	1-amino-4-bromo-naphtalène.	Idem.....	Idem.....	Idem
192	2-amino-6-sulfamoyl-naphtalène.	Acide 1-aminobenzène-2-sulfonique.	Ammoniac.....	Jaune

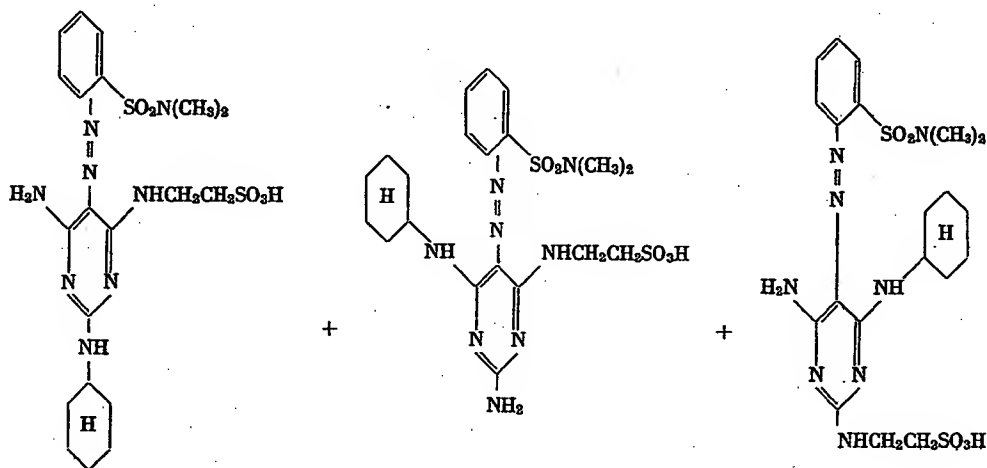
TABLEAU XIII (suite)

Exemple N°	Composante de diazotation	Composante de copulation obtenue à partir de la 2.4.6-trichloropyrimidine et des composantes suivantes :		Nuance sur laine
		1 ^{re} composante	2 ^e composante	
193	2 - amino - 6 - (N - éthyl - sulfamoyl)-naphtalène.	Idem.....	Idem.....	Idem
194	1 - amino - 6 - [N - éthyl - N - (β - hydroxyéthyl) - sulfamoyl]-naphtalène.	Idem.....	Idem.....	Idem
195	2 - amino - 4 - (N - butylsulfamoyl)-naphtalène.	Idem.....	Idem.....	Idem
196	1 - amino - 3.6 - bis - (N.N - diméthyl-sulfamoyl) - naphtalène.	Idem.....	Idem.....	Idem
197	3-amino-pyridine.....	Acide 1-aminobenzène-3-sulfonique.	Ammoniac.....	Idem
198	4-amino-benzotriazole.....	Idem.....	Idem.....	Orange jaune
199	8-amino-quinoléine.....	Idem.....	Idem.....	Idem
200	2-amino-benzothiazolo.....	Idem.....	Idem.....	Idem
201	2 - amino - 6 - méthoxybenzothiazole.	Idem.....	Idem.....	Idem
202	1-amino-2.4-dichloro-benzène	Idem.....	Éthylamine.....	Idem
203	Idem.....	Idem.....	Isobutylamine.....	Idem
204	Idem.....	Acide 1-amino-2-méthylbenzène-5-sulfonique.	Méthylamine.....	Idem
205	1 - amino - 2.4 - dichloro - benzène.	Acide 1-amino-4(isopropyl)-benzène-6-sulfonique.	Méthylamine.....	Idem
206	Acide 1-amino-2-chlorobenzène-5-sulfonique.	1-aminobenzène.....	Éthylamine.....	Idem
207	Acide 1-amino-2-méthyl-benzène-5-sulfonique.	1-amino-2-méthyl-benzène.....	Ammoniac.....	Jaune
208	Acide 1-amino-2.5-dichloro-benzène-4-sulfonique.	1-amino-2.5-diméthyl-benzène...	Idem.....	Idem
209	Acide 1-amino-2-chlorobenzène-4-sulfonique.	1-amino-4-éthyl-benzène.....	Éthylamine.....	Orange jaune
210	Acide 4-amino-benzotriazole-6-sulfonique.	Aniline.....	Idem.....	Idem
211	Acide 1-amino-naphtalène-4-sulfonique.	Idem.....	Idem.....	Idem
212	Acide 2-amino-naphtalène-6-sulfonique.	Idem.....	Idem.....	Idem
213	Acide 2-amino-naphtalène-3.6-disulfonique.	Idem.....	Butylamine.....	Idem
214	Idem.....	Idem.....	Octylamine.....	Idem
215	1 - amino - 2.5 - dichloro - benzène	Acide 1-amino-benzène-3-sulfonique.	β-méthoxyéthylamine.....	Idem
216	Idem.....	Idem.....	Éthylène-imine.....	Idem
217	Idem.....	Idem.....	Pyrrolidine.....	Idem
218	Idem.....	Idem.....	Pipéridine.....	Idem
219	Idem.....	Idem.....	Hexaméthylène-imine.....	Idem
220	1 - amino - 2.5 - dichloro - benzène	Acide 1-amino-benzène-3-sulfonique.	Morpholine.....	Orange jaune
221	1 - (2' - sulfo - 4' - chloro - phénoxy) - 2 - amino - 4 - chloro - benzène.	1 - amino - 4 - chloro - naphtalène.	Idem.....	Idem
222	1 - (4' - méthyl - phénylthio) - 4 - amino-benzène.	Acide 1-amino-2-bromo-benzène-5-sulfonique.	Éthylamine.....	Idem

TABEAU XIII (suite et fin)

Exemple N°	Composante de diazotation	Composante de copulation obtenue à partir de la 2.4.6-trichloropyrimidine et des composantes suivantes :		Nuance sur laine
		1 ^{re} composante	2 ^e composante	
223	2-amino-benzophénone.....	Acide 1-amino-2-bromo-benzène-5-sulfonique.	Idem.....	Idem
224	4 - amino - 4' - méthyl - benzo-phénone.	Acide 3-amino-diphénylsulfone-3'-sulfonique.	Idem.....	Idem
225	1 - amino - 4 - phénoxy - carbo-nyl-benzène.	Acide 3-amino-diphénylsulfone-3'-sulfonique.	Propylamine.....	Idem
226	2 - amino - 4' - méthyl - diphényl-sulfone.	Acide 3-amino-4-chloro-diphénylsulfone-3'-sulfonique.	Ammoniac.....	Jaune
227	3 - amino - 4 - chloro - diphényl-sulfone.	Idem.....	Idem.....	Idem
228	3 - amino - 4 - bromo - diphényl-sulfone.	Acide 4-amino-benzotriazole-6-sulfonique.	Idem.....	Idem
229	1 - amino - 2 - phénoxy - sulfonyl-benzène.	Acide 1.3-diamino-benzène-4-sulfonique.	Idem.....	Idem
230	1 - amino - 3 - (3'.5' - diméthyl-phénoxy - sulfonyl) - benzène.	Idem.....	Acide amino-acétique.....	Orange jaune
231	1 - amino - 4 - (2'.4' - dichloro-phénoxy-sulfonyl)-benzène.	Idem.....	Acide α-amino-propionique.....	Idem

Exemple 232 :



On dissout 125 g d'acide β-amino-éthane-sulfonique dans 1 000 ml d'eau et 100 ml d'une solution 10-n d'hydroxyde de sodium, on ajoute goutte goutte, à la température ambiante, 184 g de 2.4.6-trichloro-pyrimidine et, en même temps, on maintient le mélange à un pH de 9 à 10 par addition d'une quantité supplémentaire de soude caustique. On agite le tout en chauffant légèrement jusqu'à ce que la condensation soit terminée.

Après cela on ajoute à la solution des produits réactionnels 99 g de cyclohexylamine, on chauffe le mélange à l'ébullition et on l'agite pendant plusieurs heures à la température ambiante, tout en le maintenant constamment alcalin à la phénolphthaléine par addition goutte à goutte d'une lessive de soude caustique.

Dès que toute la cyclohexylamine a réagi on ajoute au mélange réactionnel 300 ml d'une solution

aqueuse à 25 % d'ammoniac, on chauffe le tout à 140° dans un récipient clos, on agite à cette température pendant douze heures, puis on refroidit à 80° et on acidifie le mélange avec de l'acide chlorhydrique. On observe alors la précipitation d'un mélange constitué des composés pyrimidiques suivants :

La 2-cyclohexylamino-4-(β -sulfo-éthylamino)-6-amino-pyrimidine,

La 2-amino-4-(β -sulfo-éthylamino)-6-cyclohexylamino-pyrimidine et,

La 2-(β -sulfo-éthylamino)-4-cyclohexylamino-6-amino-pyrimidine.

On sépare par filtration le produit ainsi formé, on le purifie par dissolution dans une solution chaude diluée d'hydroxyde de sodium, on le précipite par acidification avec l'acide chlorhydrique et on l'isole à nouveau par filtration. Pour finir on lave à l'eau le produit solide retenu par le filtre et on le sèche.

On dissout 0,11 mol./g de ce produit dans 1 000 ml d'eau en ajoutant de la lessive de soude caustique jusqu'à réaction alcaline à la phénol-phtaléine, on ajoute à la solution 10 g de carbonate de sodium et on la refroidit. Après cela on la mélange lentement avec une solution diazoïque glacée que l'on a préparée à partir de 20 g de 1-amino-2-(N.N-diméthylsulfamoyl)-benzène et de 6,9 g de nitrite de sodium

par diazotation directe dans de l'acide chlorhydrique dilué, puis neutralisation avec du bicarbonate de sodium. Il se forme par copulation un mélange constitué de parties à peu près égales des trois colorants isomères répondant aux formules représentées plus haut, sous forme de leurs sels sodiques. Lorsque la formation du colorant est terminée, on précipite le produit par addition de chlorure de sodium on le sépare par filtration, on le lave avec une solution diluée de chlorure de sodium et on le sèche. Le mélange de colorants obtenu teint les textiles en laine et/ou en fibres de polyamides synthétiques en nuances jaunes bien unies ayant une bonne solidité à la lumière.

Si l'on utilise dans cet exemple des quantités équivalentes des composés cités dans les deuxième, troisième, quatrième et cinquième colonnes du tableau XIV suivant, c'est-à-dire la composante de diazotation de la colonne 2 au lieu du 1-amino-2-(N.N-diméthylsulfamoyl)-benzène, la première composante réactionnelle au lieu de l'acide β -amino-éthane-sulfonique, la seconde composante réactionnelle au lieu de la cyclohexylamine et la troisième composante réactionnelle au lieu de l'ammoniac, et que l'on opère par ailleurs de la même façon, on obtient également des colorants précieux qui teignent la laine et les fibres de polyamides synthétiques en nuances jaune à orange jaune ayant une bonne solidité au mouillé et à la lumière.

TABLEAU XIV

Exemple N°	Composante de diazotation	Composante de copulation obtenue à partir de la 2.4.6-trichloro-pyrimidine et des composantes réactionnelles suivantes :		
		1 ^{re} composante	2 ^e composante	3 ^e composante
233	Acide 1-amino-3-benzoylamino-benzène-6-sulfonique.	1-amino-sulfamoyl-naphtalène.	Acide 1-amino-2-méthyl-benzène-5-sulfonique.	Éthylamine.
234	Acide 1-amino-3-(4'-chloro-benzoylamino)-benzène-6-sulfonique.	1-amino-4-bromo-naphtalène.	Idem.	Idem.
235	Acide 1-amino-3-(4'-méthyl-benzoylamino)-benzène-6-sulfonique.	1-amino-3.6-bis-(N-butylsulfamoyl)-naphtalène.	Acide 1-amino-benzène-3-sulfonique.	Méthylamine.
236	Acide 1-amino-3-(3'-bromo-benzoylamino)-benzène-6-sulfonique.	2-amino-6-[N-éthyl-N-(β -hydroxyéthyl)-sulfamoyl]-naphtalène.	Idem.	Idem.
237	Acide 4-amino-2'-nitro-diphénylamine-4'-sulfonique.	1-amino-3-nitro-benzène.	Idem.	Isopropylamine.
238	Acide 1-amino-3-(phénylsulfonylamino)-benzène-6-sulfonique.	4-amino-4'-méthyl-diphényl-sulfure.	Idem.	Idem.
239	Acide 1-amino-3-(4'-méthyl-phényl-sulfonylamino)-benzène-6-sulfonique.	1-amino-4-méthyl-thiobenzole.	Acide amino-acétique.	Butylamine.

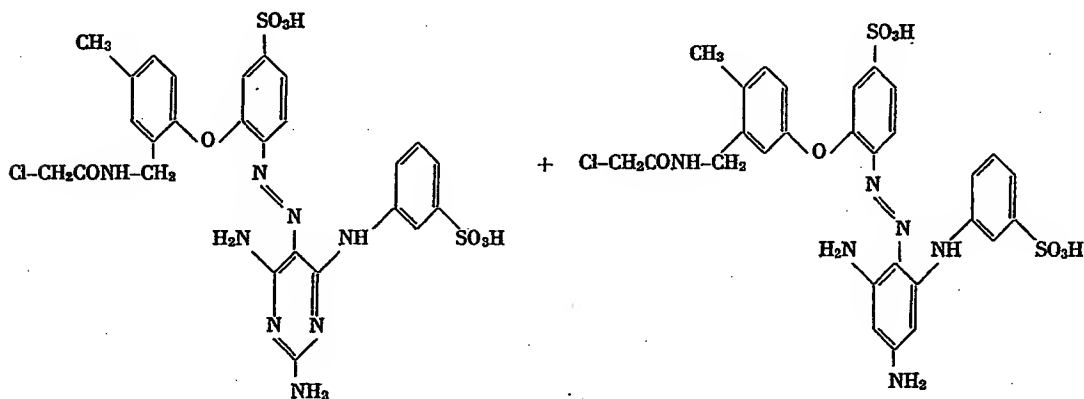
TABEAU XIV (suite)

Exemple N°	Composante de diazotation	Composante de copulation obtenue à partir de la 2.4.6-trichloro-pyrimidine et des composantes réactionnelles suivantes :		
		1 ^{re} composante	2 ^e composante	3 ^e composante
240	Acide 1 - amino - 3 - (4' - chloro-phénylsulfonfylamino) - benzène - 6 - sulfonique.	3-aminopyridine.	<i>Idem.</i>	<i>Idem.</i>
241	Acide 1 - amino - 3 - (4' - bromo-phénylsulfonfylamino) - benzène - 6 - sulfonique.	8-amino-quinoléine.	Acide β - amino - éthane-sulfonique.	Sec.butylamine.
242	1 - amino - 3 - chloro - 4 - (N - benzyl-carbamoyl)-benzène.	1 - amino - 4 - méthyl-sulfonyl-benzène.	<i>Idem.</i>	Cyclohexylamine.
243	1 - amino - 3 - [N - (4' - chloro - phényl)-carbamoyl] - 4 - chloro - benzène	Acide 2 - amino - di-phényl - sulfone - 3' - sulfonique.	Acide ω-amino-hexa-noïque.	Éthylamine.
244	1 - amino - 2 - [N - (2' - méthylphényl)-N - éthylcarbamoyl] - 5 - chloro-benzène.	Acide 2 - amino - 1 - chloro - diphénylsulfone - 3' - sulfonique.	Benzylamine.	Éthylamine.
245	1 - amino - 2 - (N - éthyl - N - phényl-carbamoyl)-benzène.	4 - amino - acétophénone.	Acide γ - amino - propane - sulfonique.	<i>Idem.</i>
246	1 - amino - 3 - (N.N - dicyclohexyl-carbamoyl)-benzène.	Acide 3 - amino - 4 - chloro - benzophénone, 2'-carbonique.	Acide 1 - amino - benzène-3-sulfonique.	Ammoniac.
247	1 - amino - 4 - [N - (4' - bromophényl)-carbamoyl]-benzène.	4-amino-benzophénone.	Acide 1 - amino - benzène-3-sulfonique.	<i>Idem.</i>
248	1 - amino - 2 - (N - éthyl - N - phényl-sulfamoyl)-benzène.	1 - (2' - sulfo - 4' - chloro-phénoxy) - 2 - amino - 4 - chlorobenzène.	<i>Idem.</i>	Éthylamine.
249	1 - amino - 3 - [N - (4' - méthylphényl-sulfonyl)-sulfamoyl]-benzène.	Acide 1 - aminobenzène-3-phosphonique.	Acide 4 - amino - 2' - méthyl - phénoxy - benzène-2-sulfonique.	<i>Idem.</i>
250	1 - amino - 4 - (N - cyclohexylsulfamoyl)-benzène.	1 - phénoxy - 4 - amino-benzène.	<i>Idem.</i>	<i>Idem.</i>
251	1 - amino - 2 - méthyl - 5 - (N - benzoyl-sulfamoyl)-benzène.	1 - (2' - méthyl - phénoxy) 2 - amino - 4 - sulfo-benzène.	Acide 1 - amino - benzène-4-phosphonique.	Méthylamine.
252	1 - amino - 2 - méthyl - 4 - [N - (4' - méthyl - benzoyl) - N - éthyl - sulfamoyl]-benzène.	<i>Idem.</i>	Acide 1 - amino - benzène-3-sulfonique.	<i>Idem.</i>
253	1 - amino - 4 - méthyl - 6 - [N - méthyl - N - (3',4' - diméthylphényl) - sulfamoyl]-benzène.	1 - amino - 3 - [N - éthyl - N - (4' - sulfophényl)-carbamoyl]-benzène.	Acide 1 - amino - benzène-3-sulfonique.	Éthylamine.
254	1 - amino - 2 - bromo - 5 - (N - benzyl-sulfamoyl)-benzène.	1 - amino - 4 - [N - (2' - méthyl - 5' - sulfo-phényl) - carbamoyl]-benzène.	<i>Idem.</i>	<i>Idem.</i>
255	1 - amino - 2 - chloro - 5 - [N - (4' - chloro - phénylsulfonyl) - sulfamoyl]-benzène.	1 - amino - 3 - (N - cyclohexyl - carbamoyl) - benzène.	Acide 1 - amino - benzène - 3 - sulfonique.	Éthylamine.
256	1 - amino - 3 - chloro - 6 - [N - éthyl - N - (4' - sulfophényl) - sulfamoyl]-benzène.	1 - amino - 3 - (N - benzyl - carbamoyl)-benzène.	<i>Idem.</i>	<i>Idem.</i>
257	1 - amino - 3 - chloro - 5 - [N - (4' - bromo - phényl) - sulfamoyl]-benzène.	1 - amino - 3 - [N - éthyl - N - (β - hydroxy-éthyl) - carbamoyl]-benzène.	<i>Idem.</i>	<i>Idem.</i>

TABLEAU XIV (suite et fin)

Exemple No	Composante de diazotation	Composante de copulation obtenue à partir de la 2.4.6-trichloro-pyrimidine et des composantes réactionnelles suivantes :		
		1 ^{re} composante	2 ^e composante	3 ^e composante
258	Acide 2-amino-diphényl-sulfone-3'-sulfonique.	1-amino-2-[N-éthyl-N-(β-hydroxyéthyl)-sulfamoyl]-benzène.	Cyclohexylamine.	Méthylamine.
259	<i>Idem.</i>	1-amino-3-(N-benzyl-sulfamoyl)-benzène.	<i>Idem.</i>	<i>Idem.</i>
260	Acide 2-amino-diphényl-sulfone-3'-sulfonique.	1-amino-4-(N.N-dicyclohexyl-sulfamoyl)-benzène.	<i>Idem.</i>	<i>Idem.</i>
261	<i>Idem.</i>	1-amino-2-méthyl-5-(N-phényl-sulfamoyl)-benzène.	<i>Idem.</i>	<i>Idem.</i>
262	<i>Idem.</i>	1-amino-2-méthyl-4-[N-éthyl-N-(4'-sulfophényl)-sulfamoyl]-benzène.	Benzylamine.	Cyclohexylamine.
263	<i>Idem.</i>	1-amino-2-chloro-5-[N-4'-méthyl-phénylsulfonyl)-sulfamoyl]-benzène.	<i>Idem.</i>	<i>Idem.</i>

Exemple 264 :



On copule 31 g de 2.6-diamino-4-(3'sulfophénylamino)-pyrimidine, selon les indications données à l'exemple 187, avec une suspension diazoïque préparée par diazotation indirecte à partir de 28,3 g de 1-(4'-méthyl-phénoxy)-2-amino-5-sulfo-benzène. On isole le colorant mono-azoïque formé et on le sèche.

On répand ensuite ce colorant avec 12,3 g de N-(hydroxy-méthyl)-amide de l'acide chloracétique sur 1 000 ml d'acide sulfurique à 90 %, à une température de 0 à 5°, et on agite le tout pendant

plusieurs heures à la température ambiante. Après cela on verse la solution réactionnelle sur de la glace, on sépare par filtration le colorant qui a précipité, on le met à nouveau en suspension dans l'eau, on neutralise la suspension et on la filtre. Pour finir on lave le produit solide retenu par le filtre avec une solution diluée de chlorure de sodium et on le sèche sous pression réduite. Il se présente alors sous la forme d'une poudre brun jaune qui est constituée d'un mélange des deux composés répondant aux formules représentées plus haut. Le

produit se dissout dans l'eau avec une coloration jaune et il fournit, sur laine, soie et matières textiles en polyamides synthétiques, des teintures jaunes qui sont très solides au mouillé.

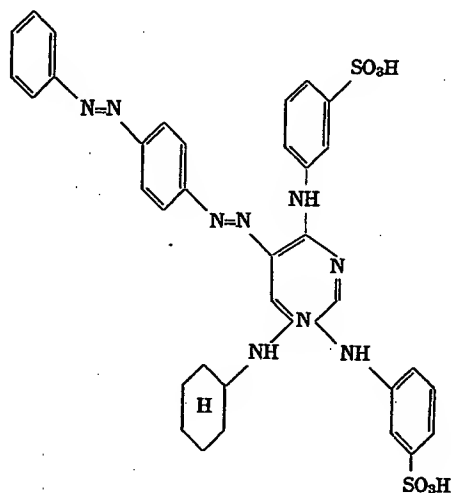
On obtient également de précieux colorants en opérant de la même façon mais en remplaçant les 12,3 g de N-(hydroxy-méthyl)-amide de l'acide chloracétique par la quantité équivalente du N-hydroxy-méthyl)-amide de l'un des acides carboxyliques suivants :

L'acide n-butyrique,

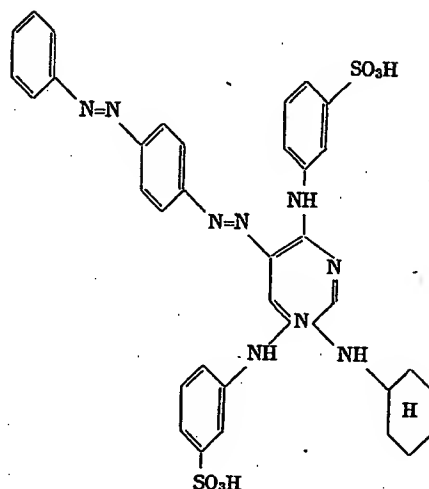
L'acide acrylique,

L'acide β -chloro-propionique,
L'acide β -bromo-propionique,
L'acide α -chloro-acrylique,
L'acide β -chloro-acrylique,
L'acide α -bromo-acrylique,
L'acide β -bromo-acrylique,
L'acide α,β -dichloro-propionique,
L'acide α,β -dibromo-propionique,
L'acide crotonique,
L'acide benzoïque et
L'acide 4-chloro-benzoïque.

Exemple 265 :



+



On empâte 346 g d'acide 1-amino-benzène-3-sulfonique dans 1 000 ml d'eau, puis on ajoute, à la suspension obtenue, une lessive de soude caustique jusqu'à réaction neutre persistante. On obtient une solution limpide que l'on chauffe à 90°. A 90-100° on ajoute goutte à goutte, tout en agitant bien, 184 g de 2,4,6-trichloro pyrimidine; en même temps on ajoute continuellement une solution d'hydroxyde de sodium à une vitesse telle que l'acide minéral libéré par la réaction soit neutralisé. Lorsque la réaction est terminée on ajoute 220 g de cyclohexylamine, on chauffe le tout pendant quelques heures à 130° dans un récipient fermé, on refroidit, on ajoute 120 g de carbonate de sodium et on chasse l'excès de cyclohexylamine par entraînement à la vapeur d'eau. Au résidu on ajoute de l'acide chlorhydrique goutte à goutte jusqu'à ce que le papier au rouge congo se colore en bleu. Après cela on précipite par addition de chlorure de sodium un mélange de 2,4-bis-(3'-sulfophénylamino)-6-cyclohexylamino-pyrimidine et de 2-cyclohexylamino-4,6-bis-(3'-sulfophénylamino)-pyrimidine. On sépare ce

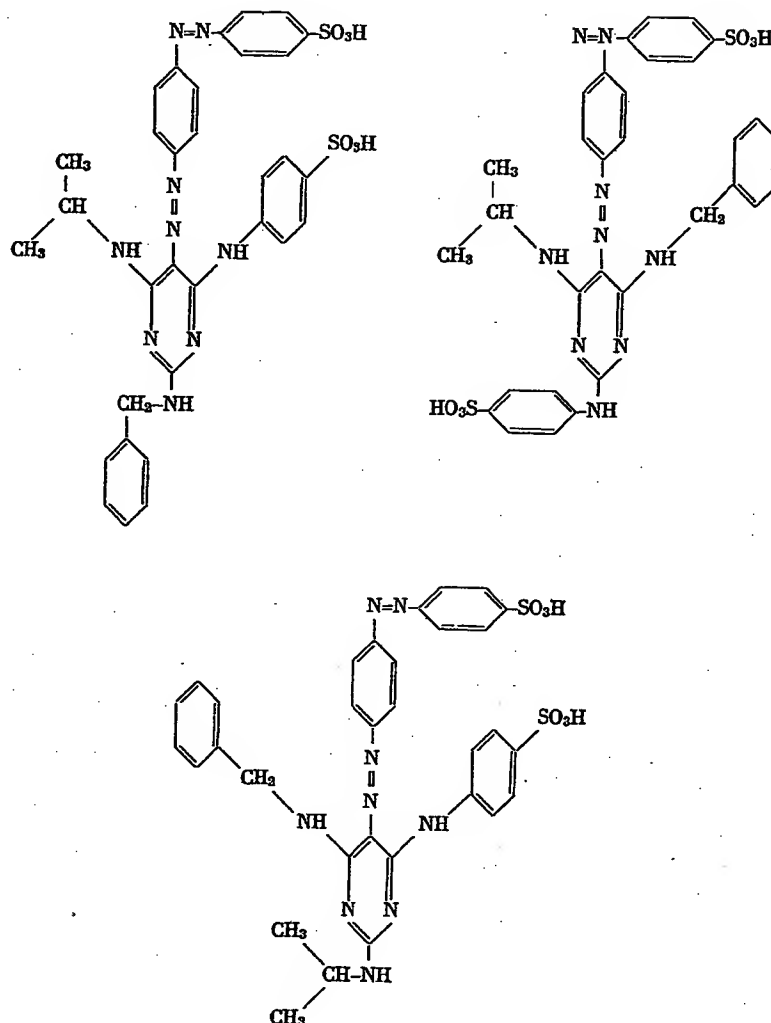
mélange par filtration, on le lave avec une solution de chlorure de sodium et on le sèche.

On diazote directement, de la manière habituelle, 19,7 g de 4-amino-azo-benzène, puis on introduit la solution du sel de diazonium obtenue, à 0-10°, dans une solution de 0,11 mol.g du mélange de composés bis-(3'-sulfophénylamino)-cyclohexyl-amino-pyrimidiniques mentionnés ci-dessus, dans 500 ml d'eau et 12 ml d'une solution 10-n de soude caustique. On maintient l'alcalinité du mélange réactionnel en ajoutant une quantité supplémentaire de soude caustique, après quoi le sel disodique du colorant disazoïque répondant aux formules précédentes se dissout avec une coloration rouge. On précipite le produit de copulation formé par addition de chlorure de sodium et on le sépare par filtration. On le lave ensuite avec une solution de chlorure de sodium et on le sèche. Le colorant ainsi obtenu teint la laine et les fibres de polyamides synthétiques en bain neutre à légèrement acide, en nuances écarlate pures. Les teintures sur laine se signalent par leurs très bonnes solidités à la

lumière, à l'eau de mer, au lavage et au foulon. Quant aux teintures sur fibres de polyamides synthétiques elles sont très bien unies et elles ont en outre une

grande solidité à la lumière, à la transpiration et au lavage.

Exemple 266 :



On fait réagir 173 g d'acide 1-amino-benzène-4-sulfonique dans 1 000 ml d'eau, à une température de 50 à 60° et, à pH de 5 à 6, avec 184 g de 2.4.6-trichloropyrimidine. On ajoute ensuite 107 g de benzylamine et ainsi un atome de chlore supplémentaire de la trichloropyrimidine est remplacé par le reste benzylamino, à une température de 90 à 100° et à un pH de 9 à 10. On ajoute enfin 177 g d'isopropylamine, on agite le mélange pendant plusieurs heures à 130-140° dans un récipient fermé et, après refroidissement, on l'acidifie avec

de l'acide chlorhydrique. Cela provoque la précipitation d'un mélange des composantes de copolymérisation pyrimidiniques que l'on peut voir au bas des formules représentées ci-dessus. On sépare ce mélange par filtration, on le lave à l'eau et on le sèche.

On dissout 0,11 mol.g de ce mélange dans un mélange d'eau et d'éther monométhylique de l'éthylène-glycol en ajoutant une lessive de soude caustique jusqu'à réaction légèrement alcaline. Après refroidissement on ajoute à cette solution

10 g de carbonate de sodium ainsi que la suspension diazoïque neutre et glacée obtenue à partir de 27,7 g d'acide 4-amino-azobenzène-4'-sulfonique, que l'on a préparée par diazotation indirecte.

La réaction de copulation engendre un mélange des sels sodiques des 3 colorants disazoïques isomères répondant aux formules représentées ci-dessus. On agite la suspension rouge jusqu'à ce que la formation du colorant soit achevée, on sépare le produit par filtration, on le lave avec une solution diluée de chlorure de sodium et on le sèche. Il se présente sous forme d'une poudre foncée qui se dissout dans l'eau avec une couleur écarlate et qui, en bain neutre à légèrement acide, teint la laine, la soie et/ou les matières fibreuses en polyamides synthétiques en nuances rouges pures ayant une bonne solidité au mouillé.

Si l'on utilise dans cet exemple des quantités équivalentes des composés cités dans les deuxième, troisième, quatrième et cinquième colonnes du tableau XV ci-dessous, c'est-à-dire la composante de diazotation au lieu de l'acide 4-amino-azo-benzène-4'-sulfonique, la première composante réactionnelle au lieu de l'acide 1-amino-benzène-4-sulfonique, la deuxième composante réactionnelle au lieu de la cyclohexylamine et la troisième composante réactionnelle au lieu de l'isopropylamine, et que l'on opère par ailleurs de la même façon, on obtient également de précieux colorants qui teignent la laine et les matières fibreuses en polyamides synthétiques en les nuances indiquées dans la dernière colonne de ce tableau. Ces teintures ont une bonne solidité au mouillé.

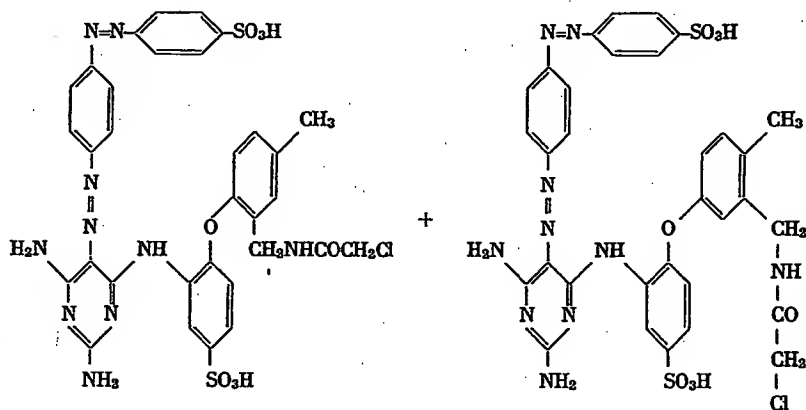
TABLEAU XV

Exemple N°	Composante de diazotation	Composante de copulation obtenue à partir de la 2.4.6-trichloro-pyrimidine et des composantes réactionnelles suivantes :			Nuance sur laine
		1 ^{re} composante	2 ^e composante	3 ^e composante	
267	Acide 4-amino-azobenzène-4'-sulfonique.	Acide 1-amino-benzène-2-sulfonique.	Cyclohexylamine.....	Ammoniac.....	Rouge-orange
268	4-amino-2.6-diméthyl-4'-bromo-azo-benzène.	Acide 1-amino-benzène-4-phosphonique.	Acide β-amino-éthane-sulfonique.	Propylamine.....	Idem
269	Acide 2-amino-4.5-diméthyl-2'-nitro-azo-benzène-4'-sulfonique.	Acide 4-amino-benzotriazole-6-sulfonique.	Pipéridine.....	Éthylamine.....	Rouge
270	Acide 1-(3'-aminophényl-azo)-2-hydroxy-naphtalène-6-sulfonique.	Acide 1-phényl-thio-2-amino-4-benzène-4-sulfonique.	Acide amino-acétique.	Isopropylamine.....	Orange
271	3-amino-2'-hydroxy-6-4'-5'-triméthyl-azo-benzène.	Acide 1-amino-2-chloro-naphtalène-4-sulfonique.	Acide α-amino-β-hydroxy-propionique.	Méthylamine.....	Jaune-orange
272	Acide 4-amino-2-acétylamino-2'-(N,N-diéthylcarbamoyl)-azo-benzène-5-sulfonique.	2-amino-3.6-bis-[N-éthyl-N-(β-hydroxy-éthyl)-sulfamoyl]-naphtalène.	Acide β-amino-éthane-sulfonique.	Hexylamine.....	Violet
273	Acide 4-amino-2-benzoylamino-4'-cyano-azo-benzène-5-sulfonique.	Acide 1-amino-2-chloro-benzène-5-sulfonique.	1-amino-2-méthoxy-benzène.	β-hydroxy-éthylamine.	Idem
274	Acide 4-amino-2-(4'-méthyl-benzoyl-amino)-3'-trifluoro-méthyl-azo-benzène-5-sulfonique.	Acide 3-amino-4-chloro-diphénylsulfone-3'-sulfonique.	Acide ω-amino-hexanoïque.	Butylamine.....	Idem
275	Acide 4-amino-2-(3'',4''-dichloro-benzoylamino)-2'-nitro-azo-benzène-5.4'-disulfonique.	Acide 2-amino-5-[N-éthyl-N-(β-hydroxyéthyl)-sulfamoyl]-benzoïque.	Cyclohexylamine.....	β-méthoxy-éthylamine.	Idem
276	Acide 4-amino-2-méthylsulfonyl-amino-4'-acétyl-azo-benzène-5-sulfonique.	Acide 1-amino-2-méthyl-benzène-5-sulfonique.	Acide 2-amino-5-(N-cyclohexyl-sulfamoyl)-benzoïque.	Éthylamine.....	Idem
277	Acide 4-amino-2-phénylsulfonyl-amino-4'-méthyl-sulfonyl-azo-benzène-5-sulfonique.	1-amino-3-(N-3'-sulfophényl-sulfamoyl)-benzène.	Cyclohexylamine.....	Éthylamine.....	Violet

TABLEAU XV (suite)

Exemple No	Composante de diazotation	Composante de copulation obtenue à partir de la 2.4.6-trichloro-pyrimidine et des composantes réactionnelles suivantes :			Nuance sur laine
		1 ^{re} composante	2 ^e composante	3 ^e composante	
278	Acide 4-amino-2-(4'-méthylphényl-sulfonylamino)-3'-(N-propyl-carbamoyl)-azo-benzène-5-sulfonique.	1 - amino - 2 - [N-éthyl - N - (4' - sulfophényl) - sulfamoyl]-benzène.	Idem.....	Idem.....	Idem
279	4 - amino - 2 - méthyl - 2'-(N,N-diméthyl - sulfamoyl) - azo-benzène.	1 - amino - 3 - [N-éthyl - N - (4' - sulfophényl) - carbamoyl]-benzène.	Acide β-amino-éthane-sulfonique.	Méthylamine.....	Rouge-orange
280	4 - amino - 2 - méthyl - 4'-[N-éthyl - N - (β-hydroxyéthyl)-sulfamoyl]azo-benzène.	1 - amino - 4 - [N - (2' - sulfophényl) - carbamoyl]-benzène.	Idem.....	Cyclohexylamine.....	Idem
281	4 - amino - 2 - méthyl - 3' - (N-butyl-sulfamoyl) - azo - benzène.	Acide 1 - amino - benzène - 3 - sulfonique.	Idem.....	Idem.....	Idem
282	1 - amino - 4 - (2' - méthoxyphényl-azo)-naphtalène.	Idem.....	Idem.....	Idem.....	Brun-violet
283	4 - amino - 3.2' - diméthyl-azo-benzène.	Idem.....	Idem.....	Idem.....	Écarlate
284	4 - amino - 2.5 - diméthoxy-4'-nitro-azo-benzène.	Idem.....	Idem.....	Idem.....	Idem

Exemple 285 :



A partir de 279 g de 1-(4'-méthyl-phénoxy)-2-amino-benzène-4-sulfonique, 180 g de 2-amino-4.6-dichloro-pyrimidine et 300 ml d'une solution aqueuse à 25 % d'ammoniac on prépare, de la manière décrite à l'exemple 187, la 2.6-diamino-4-[2'-(4''-méthyl-phénoxy)-5'-sulfophénylamino]-pyrimidine.

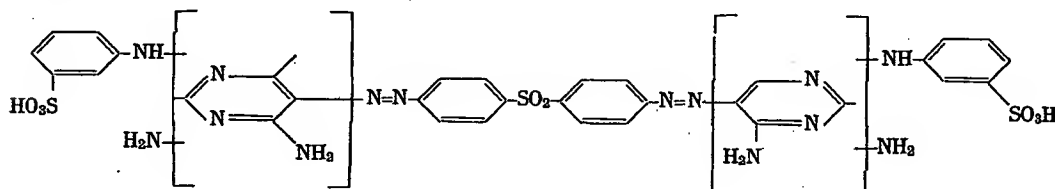
On copule 0,11 mol.g de ce composé, comme décrit au second paragraphe de l'exemple 265, avec le diazoïque provenant de 27,7 g d'acide 4-amino-azo-benzène-4'-sulfonique. On répand ensuite le

colorant disazoïque sec, à 0°, avec 12,3 g de N-(hydroxy-méthyl)amide de l'acide chloracétique, dans 1 000 ml d'acide sulfurique à 90 % et on agite le tout pendant plusieurs heures à la température ambiante. Après cela on verse la solution réactionnelle sur de la glace, on sépare par filtration le colorant qui a précipité, on le met à nouveau en suspension dans l'eau, on neutralise la suspension et on la filtre. Pour finir on lave le produit solide retenu par le filtre avec une solution diluée de

chlorure de sodium et on le sèche sous pression réduite. Il est constitué d'un mélange des colorants répondant aux formules précédentes, sous forme de leurs sels sodiques, et il fournit, sur laine, soie ou fibres de polyamides synthétiques, des teintures écarlate ayant de très bonnes propriétés de solidité au mouillé.

On obtient également de précieux colorants en utilisant, au lieu des 12,3 g de N-(hydroxyméthyl)-amide de l'acide chloracétique, la quantité équivalente du N-(hydroxyméthyl)-amide de l'acide acrylique, de l'acide β -chloro-propionique ou de l'acide α , β -dibromo-acrylique.

Exemple 286 :



a. On dissout 0,11 mol.g du mélange de 2.6-diamino-4-(3'-sulphophénylamino)-pyrimidine et de 2-(3'-sulphophénylamino)-4.6-diamino-pyrimidine, mélange dont la préparation a été décrite à l'exemple 188, dans une lessive de soude caustique diluée de manière à obtenir une solution légèrement alcaline et, après avoir ajouté 10 g de carbonate de sodium à cette solution, on la refroidit à 0-5°. On la mélange ensuite lentement avec une solution, refroidie par de la glace, du tétrazoïque obtenu à partir de 12,4 g de 4.4'-diamino-diphénylsulfone par diazotation directe puis neutralisation avec du bicarbonate de sodium et on agite le mélange jusqu'à ce que la copulation soit terminée. Il se forme alors une suspension orange des sels sodiques des colorants disazoïques répondant aux formules précédentes. On complète la précipitation des colorants par addition de chlorure de sodium, on filtre, on lave le produit solide retenu par le filtre avec une solution diluée de chlorure de sodium et on le sèche.

Le produit sec a l'aspect d'une poudre brun orange. En bain neutre à légèrement acide il teint la laine et/ou les fibres de polyamides, comme par exemple les produits de polycondensation de l' ϵ -caprolactame ou de l'adipate d'hexaméthylène-diamine, en nuances orange jaune bien unies, qui ont une excellente solidité à la lumière, au lavage, à l'eau, à l'eau de mer et à la transpiration.

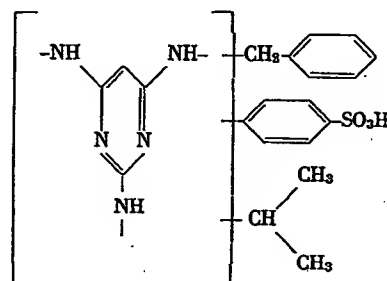
On obtient également de précieux colorants en utilisant, au lieu des 12,4 g de 4.4'-diamino-diphénylsulfone, la quantité équivalente de l'une des composantes de tétrazotation indiquées ci-dessous et en opérant par ailleurs de la même façon. Les colorants correspondants teignent la laine et les fibres polyamidiques en nuances solides, jaune à orange jaune.

- b. 3.3'-diamino-diphénylsulfone,
- c. 2.3'-diamino-diphénylsulfone,
- d. 2.4'-diamino-diphénylsulfone,

- e. 3.4'-diamino-diphénylsulfone,
- f. 3.3'-diamino-4.4'-dichloro-diphénylsulfone,
- g. 3.3'-diamino-4.4'-diméthyl-diphénylsulfone,
- h. Acide 3.3'-diamino-4-méthyl-diphénylsulfone-4'-sulfonique,
- i. Acide 3.3'-diamino-diphénylsulfone-4.4'-disulfonique,
- j. 4.4'-diamino-diphényléthane,
- k. 4.4'-diamino-2.2'-diméthyl-bis-phényle,
- l. N.N'-di-(3'-amino-phénylsulfonyl)-butylène-(1.4)-diamine,
- m. 3-[N-(3'-sulfo-4'-aminophényl)-sulfamoyl]-1-amino-benzène,
- n. 1-amino-2-(4'-amino-phénoxy)-5-méthylsulfonyl-benzène,
- o. 1-amino-2-(4'-amino-phénoxy)-5-[N.N'-bis-(β -hydroxy-éthyl)-sulfamoyl]-benzène,
- p. 1-amino-2-(4'-aminophénoxy)-5-(N-méthyl-N-butyl-sulfamoyl)-benzène,
- q. 4.4'-diamino-dibenzoyl,
- r. 4.4'-diamino-dibenzoyl-méthane,
- s. 4.4'-diamino-dibenzoyl-éthane,
- t. 2.2-di-[4'-(2''-aminophényl-sulfonyloxy)-phényl]-propane,
- u. 3.3'-diamino-4.4'-diméthoxy-diphénylsulfone.

Exemple 287 :

Colorant obtenu par copulation de 1 équivalent en poids du tétrazoïque de la 4.4'-diamino-diphénylsulfone avec 2 équivalents en poids du mélange des trois isomères couverts par la formule suivante :



On dissout 0,11 mol.g du mélange ternaire des trois composés 2.4.6-triamino-pyrimidiniques isomères englobés par la formule précédente, mélange dont la préparation a été décrite dans l'exemple 266, dans un mélange d'eau et d'éther monométhylque de l'éthylène-glycol en ajoutant une lessive de soude caustique jusqu'à ce que la réaction soit légèrement alcaline. A cette solution on ajoute 10 g de carbonate de sodium, on la refroidit et on la mélange, à 0-10°, avec la solution neutre du tétra-zoïque obtenu à partir de 12,4 g de 4.4'-diamino-diphénylsulfone. On agite le mélange réactionnel jusqu'à ce que la copulation soit achevée, on y ajoute du chlorure de sodium pour faire précipiter les produits de copulation, on filtre et on lave le produit solide retenu par le filtre avec une solution diluée de chlorure de sodium. Après séchage on obtient une poudre brune. Elle contient les colorants disazoïques isomères correspondant aux composés répondant à la formule générale représentée ci-dessus. Le produit se dissout dans l'eau avec une

coloration orange jaune et, en bain neutre à légèrement acide, il fournit sur laine et sur fibres de polyamides des teintures orange ayant de très bonnes propriétés de solidité au mouillé.

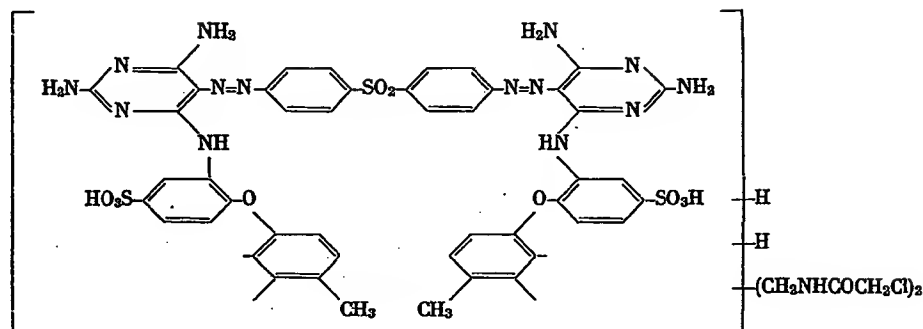
Si l'on utilise dans cet exemple des quantités équivalentes des composés cités dans les deuxième, troisième, quatrième et cinquième colonnes du tableau XVI ci-dessous, c'est-à-dire la composante de tétrazotation indiquée dans la deuxième colonne au lieu de la 4.4'-diamino-diphénylsulfone, la première composante réactionnelle au lieu de l'acide 1-amino-benzène-4-sulfonique, la seconde composante réactionnelle au lieu de la cyclohexylamine et la troisième composante réactionnelle au lieu de l'isopropylamine, et que l'on opère par ailleurs de la même façon, on obtient également de précieux colorants qui teignent la laine et les fibres de polyamides synthétiques en les nuances indiquées dans la dernière colonnes de ce tableau. Ces teintures ont de très bonnes propriétés de solidité au mouillé.

TABLEAU XVI

Ex. N°	Composante de diazotation	Composante de copulation obtenue à partir de la 2.4.6-trichloro-pyrimidine et des composantes réactionnelles suivantes :			Nuance sur laine
		1 ^{re} composante	2 ^e composante	3 ^e composante	
288	4.4' - diamino - diphényl - méthane.	Acide 4 - amino - benzotriazole - 6 - sulfonique.	Acide amino-acétique.	N-hexylamine.....	Orange-jaune
289	1 - (4' - amino - phénylthio) - 4 - amino-benzène.	Acide 2 - amino - naphthalène - 6 - sulfonique.	Acide 1 - amino - benzène - 3 - phosphonique.	β-hydroxy-éthylamine.	Idem
290	3.3' - diamino - 4.4' - dibromo-diphényl-sulfone.	Acide 1.3 - diamino-benzène - 4 - sulfonique.	Morpholine.....	Éthylamine.....	Orange
291	Acide 4.4' - diamino - diphényl-amine-2-sulfonique.	Acide 3 - amino - 4 - chloro - diphénylsulfone-3'-sulfonique.	1 - amino - 4 - méthyl-sulfonyl-benzène.	β - méthoxy - éthylamine.	Idem
292	1 - amino - 2 - (3' - amino - phénoxy-sulfonyl)-benzène.	Acide 1 - amino - 2 - méthyl - benzène - 5 - sulfonique.	2 - amino - 3.6 - di-[N-éthyl - N - (β - hydroxy - éthyl) - sulfamoyl]-naphthalène.	Cyclohexyl-amine....	Idem
293	1.1 - di - (4' - amino - phényl) - cyclo-hexane.	Acide 1 - amino - 2 - chloro - benzène - 5 - sulfonique.	1 - amino - 2 - méthoxy-benzène.	Ammoniac.....	Jaune
294	Acide 1-amino-3 - (4'-amino-benzoyl - amino) - benzène-6-sulfonique.	Acide β-amino-éthane-sulfonique.	1 - (4' - méthyl - phénoxy) - 2 - amino-benzène.	Méthylamine.....	Orange-jaune
295	N - (3' - aminophényl) - N' - (3' - amino - 4' - sulfo-phényl) - urée.	Acide 1-(N-éthylamino) - benzène - 4 - sulfonique.	1 - amino - 3 - (N.N-diéthyl - sulfamoyl) - benzène.	Éthylamine.....	Idem

Exemple 296 :

Mélange de colorants constitué des 4 isomères couverts par la formule suivante :



A partir de 279 g d'acide 1-(4'-méthyl-phénoxy)-2-amino-benzène-4-sulfonique, 180 g de 2-amino-4.6-dichloro-pyrimidine et 300 ml d'une solution aqueuse à 25 % d'ammoniac on prépare, de la manière décrite à l'exemple 187, la 2.6-diamino-4-[2'-(4'-méthyl-phénoxy)-5'-sulfophényl-amino]-pyrimidine.

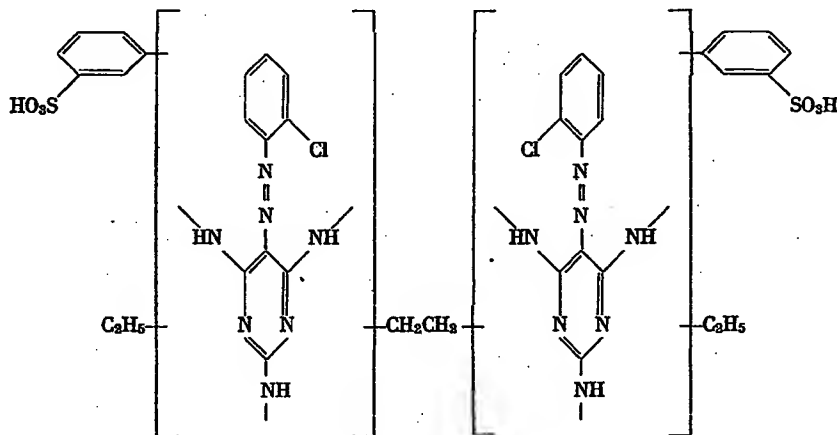
On copule 0,11 mol.g de ce composé, comme décrit au premier paragraphe de l'exemple 287, avec le tétrazoïque provenant de 12,4 g de 4.4'-diaminodiphénylsulfone. On répand le colorant disazoïque sec, à 0°, avec 12,3 g de N-(hydroxy-méthyl)amide de l'acide chloracétique, dans 1 000 ml d'acide sulfurique à 90 % et on agite le tout pendant plusieurs heures à la température ambiante. On verse ensuite la solution réactionnelle sur de la glace, on sépare par filtration le colorant qui a précipité, on le met à nouveau en suspension dans l'eau, on neutralise la suspension et on la filtre. Pour finir on

lave le produit retenu par le filtre avec une solution diluée de chlorure de sodium et on le sèche sous pression réduite. Il est constitué d'un mélange des quatre colorants isomères couverts par la formule générale ci-dessus, sous forme de leurs sels sodiques, et il donne, sur laine, sur soie ou sur fils de polyamides synthétiques, des teintures orange jaune ayant de très bonnes propriétés de solidité au mouillé.

On obtient également de précieux colorants en utilisant, au lieu des 12,3 g de N-(hydroxyméthyl)-amide de l'acide chloracétique, la quantité équivalente du N-(hydroxyméthyl)-amide de l'acide acrylique, de l'acide β -chloro-propionique ou de l'acide α,β -dibromo-acrylique et en opérant par ailleurs de la même façon.

Exemple 297 :

Mélange de colorants constitué des six isomères englobés par la formule générale suivante :

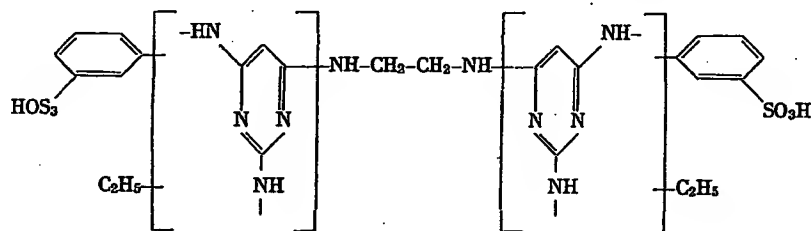


On condense 173 g d'acide 1-amino-benzène-3-sulfonique dans 1 000 ml d'eau, à un pH de 5 à 6 et à une température de 40 à 50°, avec 184 g de

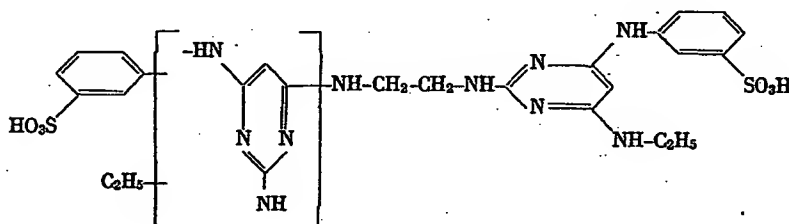
2.4.6-trichloro-pyrimidine, on relargue le produit réactionnel par du chlorure de sodium et on le sépare par filtration. On dissout dans de l'eau chaude

le produit solide humide retenu par le filtre et on le fait réagir, à 90-100° et à un pH de 9 à 10, avec 30 g d'éthylène-diamine. La réaction terminée, on précipite le produit par addition de chlorure de sodium, on le sépare par filtration et le recrystallise dans l'eau. On l'introduit ensuite dans un autoclave avec 300 ml d'une solution aqueuse à

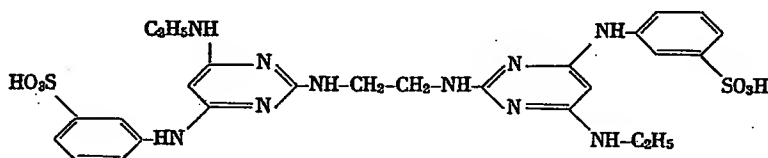
50 % d'éthylamine et on chauffe le tout pendant quelques heures à 120-130°. Après refroidissement on acidifie le mélange réactionnel avec de l'acide chlorhydrique. Ce traitement provoque la précipitation d'un mélange constitué de six composés 2.4.6-triamino-pyrimidiniques isomères, dont trois correspondent à la formule :



deux à la formule :



et le dernier à la formule :



On sépare ce mélange par filtration, on le lave à l'eau et on le sèche. Il ne serait pas économique d'isoler les divers isomères de ce mélange.

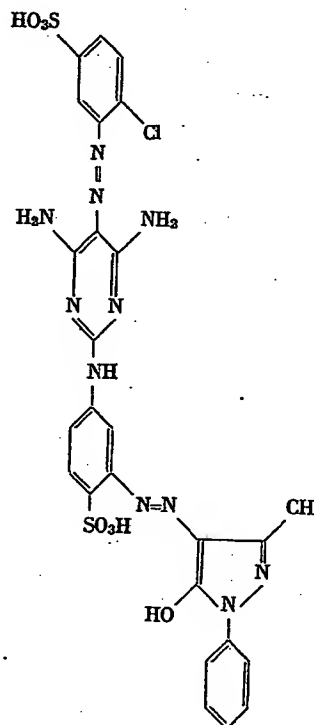
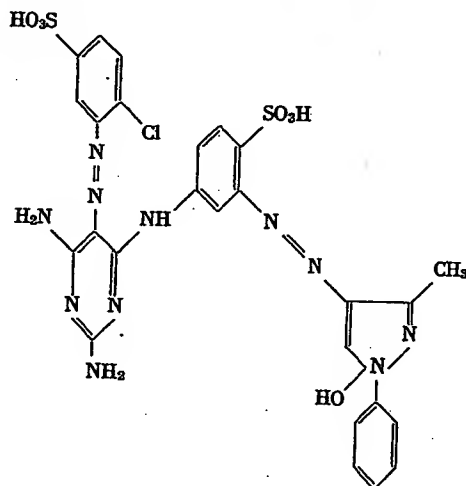
On dissout 0,051 mol.g de ce mélange dans une solution diluée d'hydroxyde de sodium, on mélange la solution formée, à 0-10°, avec la solution du diazoïque provenant de 12,8 g de 1-amino-2-chlorobenzène, on maintient le mélange de copulation légèrement alcalin en y ajoutant goutte à goutte une solution de carbonate de sodium et on l'agite jusqu'à ce que la formation du colorant soit terminée. La suspension ainsi formée renferme un mélange des sels sodiques des colorants disazoïques isomères correspondant aux formules représentées ci-dessus. On le sépare par filtration, on le lave avec une solution de chlorure de sodium et on le sèche. Le produit ainsi obtenu se présente sous forme d'une poudre brun jaune qui, en bain neutre à légèrement acide, teint les fibres de polyamides naturels

ou synthétiques, comme par exemple la laine, en nuances jaune tirant sur le rouge ayant une excellente solidité au mouillé.

Si l'on utilise dans le présent exemple des quantités équivalentes des composés mentionnés dans les deuxième, troisième, quatrième et cinquième colonnes du tableau XVII suivant, c'est-à-dire la composante citée dans la deuxième colonne au lieu du 1-amino-2-chlorobenzène, la première composante réactionnelle au lieu de l'acide 1-amino-benzène-3-sulfonique, la deuxième composante réactionnelle au lieu de l'éthylène-diamine et la troisième composante réactionnelle au lieu de l'éthylamine, et que l'on opère par ailleurs de la même façon, on obtient également de précieux colorants qui teignent la laine et les fibres de polyamides synthétiques en nuances allant du jaune à l'orange jaune, ayant de très bonnes propriétés de solidité au mouillé.

Exemple N°	Composante de diazotation	Composante de copulation obtenue à partir de la 2.4.6-trichloro-pyrimidine et des composantes réactionnelles suivantes :		
		1 ^{re} composante	2 ^e composante	3 ^e composante
298	Acide 3 - amino - 4 - chlorodiphényl-sulfone - 3' - sulfonique.	Acide 2 - amino - benzoïque.	Hydrazine.	Ammoniac.
299	1 - amino - 3 - [N - (2' - chloro - 6' - méthylphényl)-sulfamoyl]-benzène.	Acide 1 - amino - 2 - méthyl - benzène - 4 - sulfonique.	Butylène-diamine.	Benzylamine.
300	1 - amino - 3 - (N - phénylsulfonyl-sulfamoyl) - benzène.	Acide 1 - amino - 2 - chloro - benzène - 4 - sulfonique.	Éther bis - (β - amino-éthylque).	Cyclohexylamine.
301	1 - amino - 2 - (N.N - diméthyl-sulfamoyl)-benzène.	Acide 1 - éthylamino-benzène - 4 - sulfonique.	Sulfure de bis - (β - amino-éthyle).	Diméthylamine.
302	1 - amino - 4 - [N.N - di - (β - hydroxy-éthyl) - sulfamoyl] - benzène.	Acide 1 - amino - benzène-4-phosphonique.	4.4' - diamino - cyclohexane.	Isopropylamine.
303	1 - amino - 4 - méthylsulfonyl - benzène.	Acide 2 - amino - naphthalène-6-sulfonique.	Propylène - diamine - (1.3).	N-butylamine.
304	1 - amino - 2 - méthyl - 5 - nitro-benzène.	Acide 2 - amino - 1 - (4' - méthylphényloxy)-benzène - 4 - sulfonique.	Éthylène-diamine.	β - hydroxy - éthylamine.
305	1 - amino - 4 - cyano - benzène.....	Acide 3 - amino - 4 - chloro - diphényl - sulfone-3'-sulfonique.	2.3 - diamino - propane.	Éthylamine.
306	1 - amino - 3 - trifluoro - méthyl-benzène.	Acide β - amino - éthane-sulfonique.	1.3 - diamino - cyclohexane.	N-butylamine.
307	1 - amino - 3 - (N - cyclohexylsulfamoyl)-benzène.	Idem.	Éthylène-diamine.	Éthylamine.

Exemple 308 :



On condense 188 g d'acide 1.3-diamino-benzène-4-sulfonique, de la manière décrite à l'exemple 188, avec 184 g de 2.4.5-trichloro-pyrimidine, puis on fait réagir le produit de condensation avec 600 ml d'une solution ammoniacale à 25 %. On copule 0,11 mol.g du mélange ainsi préparé, lequel est constitué de 2.6-diamino-4-(3'-amino-4'-sulfophényl-amino)-pyrimidine et de 2-(3'-amino-4'-sulfophényl-amino)-4.6-diamino-pyrimidine, en solution légèrement alcaline, avec le diazoïque provenant de 20,8 g d'acide 1-amino-2-chloro-benzène-5-sulfonique et on précipite les colorants monoazoïques formés par addition de chlorure de sodium. On les sépare par filtration, on les dissout à nouveau dans une solution diluée de chlorure de sodium, on ajoute 6,9 g de nitrite de sodium et on introduit goutte à goutte la solution jaune dans un mélange d'acide chlorhydrique et de glace. On agite le mélange, qui est acide au congo, jusqu'à ce que la diazotation soit terminée, on décompose l'excès d'acide nitreux par de l'acide sulfamique et on neutralise l'excès d'acide minéral par du bicarbonate de sodium. On ajoute ensuite cette solution diazoïque goutte à goutte, à 0-10°, à une solution de 17,4 g de 1-phényl-3-méthyl-5-pyrazolone et 10 g de carbonate de sodium dans 200 ml d'eau et 11 ml d'une solution 10-n de soude caustique. Par copulation il se forme alors les colorants diazoïques répondant aux formules précédentes, sous

forme de leurs sels sodiques. La réaction terminée on les fait précipiter en ajoutant du chlorure de sodium au mélange réactionnel, on filtre et on lave le produit retenu par le filtre avec une solution de chlorure de sodium. Après séchage le produit se présente sous forme d'une poudre brune qui, en bain neutre ou acide, teint la laine, la soie et les fibres de polyamides synthétiques en nuances jaunes ayant une bonne solidité à la lumière et de très bonnes solidités au mouillé.

Si l'on utilise dans cet exemple des quantités équivalentes des composés mentionnés dans les deuxième, troisième, quatrième et cinquième colonnes du tableau XVIII suivant, c'est-à-dire la composante de diazotation citée dans la deuxième colonne au lieu de l'acide 1-amino-2-chloro-benzène-5-sulfonique, le premier composé aminé mentionné dans la colonne 3, nécessaire pour la préparation de la première composante de copulation, au lieu de l'acide 1.3-diamino-benzène-4-sulfonique, le second composé aminé de la colonne 4 au lieu de l'ammoniac et la deuxième composante de copulation citée dans la colonne 5 au lieu de la 1-phényl-3-méthyl-5-pyrazolone, et que l'on opère par ailleurs de la même façon, on obtient également de précieux colorants qui teignent la laine et les fibres de polyamides synthétiques en les nuances indiquées dans la dernière colonne de ce tableau. Les teintures ont de bonnes propriétés de solidité au mouillé.

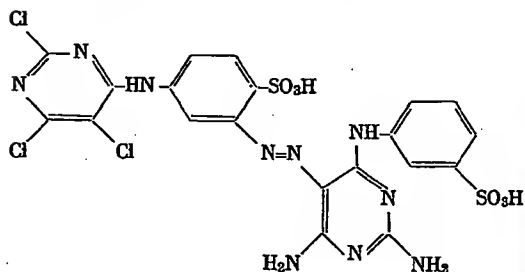
TABLEAU XVIII

Exemple N°	Composante de diazotation	Première composante de copulation obtenue à partir de la 2.4.6-trichloro-pyrimidine et des amines suivantes :		Deuxième composante de copulation	Nuance sur laine
		1 ^{re} amine	2 ^e amine		
309	Acide 1-amino-naphtalène-6-sulfonique.	Acide 1.3 - diamino-benzène - 4 - sulfonique.	Méthylamine.....	1 - hydroxy - 4 - méthyl benzène.	Brun
310	2 - amino - 3.6 - di - [N - éthyl - N(β - hydroxy - éthyl) - sulfamoyl].	Idem.....	Éthylamine.....	N.N - diméthylamino-benzène.	Idem
311	Acide 4-amino-benzo-triazole-6-sulfonique.	Acide 1.4 - diamino-benzène - 3 - sulfonique.	Isopropyl-amine.....	2.4.6 - tri - (cyclohexylamino) - pyrimidine.	Orange-jaune
312	Acide 1-amino-2-méthyl-benzène-5-sulfonique.	Idem.....	Diéthylamine.....	2.4.6 - tri - (benzyl-amino) - pyrimidine.	Idem
313	Acide 1-amino-benzène-4-phosphonique.	Acide 1.6 - diamino-naphtalène - 3 - sulfonique.	Cyclohexylamine.....	2.6 - diamino - 4 - (2'-méthyl - 5' - sulfophénylamino) - pyrimidine.	Orange-jaune
314	1 - amino - 3 - trifluoro - méthyl-benzène.	Acide 4.4' - diamino - diphenyle - 3 - sulfonique.	N-butylamine.....	2.6 - diamino - 4 - (β-sulfo - éthylamino) - pyrimidine.	Orange

TABLEAU XVIII (suite)

Exemple N°	Composante de diazotation	Première composante de copulation obtenue à partir de la 2.4.6-trichloro-pyrimidine et des amines suivantes :		Deuxième composante de diazotation	Nuance sur laine
		1 ^{re} amine	2 ^e amine		
315	Acide 4-amino-phényl-acétique.	<i>Idem</i>	<i>Idem</i>	2.6 - diamino - 4 - [2' - (2' - méthyl - phénoxy) - 4' - sulfophényl - amino] - pyrimidine.	<i>Idem</i>
316	1-amino - 4 - méthyl - sulfonyl-benzène.	Acide 1.3 - diamino - 4 - méthyl - benzène - 6-sulfonique.	Benzylamine	N - (2 - méthyl - 5 - sulfophényl) - amide de l'acide acétyl-acétique.	Orange-jaune
317	1-amino-2-méthoxy-benzène.	<i>Idem</i>	Acide amino-acétique.	N - (2 - chloro - phényl) amide de l'acide acétyl-acétique.	<i>Idem</i>
318	Acide - 1(2'-méthyl-phénoxy)-2 - amino - benzène - 4 - sulfonique.	Acide 1.3 - di - amino - 2 - chloro - benzène - 5-sulfonique.	Éthylamine.....	Amide de l'acide benzoyl-acétique.	<i>Idem</i>
319	Acide 3-amino-6-méthyl-diphényl-sulfone-3' - sulfonique.	Acide 1.3 - diamino - benzène - 4 - sulfonique.	1 - amino - 4 - méthyl - benzène.....	N - butylamide de l'acide acétyl-acétique.	<i>Idem</i>
320	1 - (4' - méthyl - phénylthio)-2-amino-benzène.	<i>Idem</i>	Ammoniac.....	1 - (4' - bromophényl)-3 - méthyl - 5 - pyrazolone.	Jaune
321	Acide 4-amino-2'-nitro-diphényl - amine - 4' - sulfonique.	Acide 1.3 - diamino - benzène - 4 - sulfonique.	Éthylamine.....	1 - phényl - 3 - carboxy - 5-pyrazolone.	Orange-jaune
322	Acide 3-amino-4-chloro-benzophénone-2'-carboxylique.	<i>Idem</i>	<i>Idem</i>	1.3 - diphényl - 5 - pyrazolone.	<i>Idem</i>
323	1 - amino - 4 - méthyl - 5 - (N-phényl-sulfamoyl)-benzène.	Acide 1.3 - diamino - benzène - 4 - sulfonique.	<i>Idem</i>	1 - (3' - sulfamoyl - phényl) - 3 - méthyl - 5 - pyrazolone.	<i>Idem</i>
324	1 - amino - 4 - (N - cyclohexyl-carbamoyl)-benzène.	<i>Idem</i>	Acide amino-acétique.	1 - (3' - acétylamino-phényl) - 3 - méthyl - 5-pyrazolone.	<i>Idem</i>
325	1 - amino - 4 - (4' - méthyl - phényl - sulfonylamino) - benzène.	<i>Idem</i>	Éthylamine.....	1 - naphtyl - 3 - méthyl - 5-pyrazolone.	<i>Idem</i>
326	1 - amino - 2 [N - éthyl - N-(β-hydroxyéthyl) - sulfamoyl]-benzène.	<i>Idem</i>	<i>Idem</i>	1 - (3' - nitrophényl)-3-méthyl - 5 - pyrazolone.	<i>Idem</i>
327	1 - amino - 2 - (2' - chloro - phénoxy-sulfonyl)-benzène.	<i>Idem</i>	<i>Idem</i>	1 - (2' - méthyl - 5' - sulfophényl) - 3 - méthyl - 5 - pyrazolone.	<i>Idem</i>

Exemple 328 :



On dissout à neutralité 23 g d'acide 1-acétylamino-3-amino-benzène-4-sulfonique dans 200 ml d'eau et on diazote, à 0-5°, avec 6,9 g de nitrite de sodium et 30 ml d'acide chlorhydrique à 30 %. On porte à pH 4,5 la suspension diazoïque obtenue, qui est acide au congo, avec une solution de carbonate de sodium, puis on la verse dans une solution de 28 g de 2.6-diamino-4-(3'-sulfophényl-amino)-pyrimidine dans 800 ml d'eau et 15 g de bicarbonate de sodium. La copulation terminée on ajoute à la solution de colorant une solution concentrée de soude caustique

ou de l'hydroxyde de sodium solide en une quantité telle qu'il se forme une solution à 5 % de NaOH et on chauffe le tout à 70-80° jusqu'à ce que la saponification des groupes acétylamino soit terminée. Après cela on refroidit la solution réactionnelle, on la neutralise avec de l'acide chlorhydrique concentré et on précipite complètement le colorant par addition de chlorure de sodium. Après filtration et lavage avec une solution diluée de chlorure de sodium on dissout le colorant amino-mono-azoïque ainsi obtenu dans 400 ml d'eau. A cette solution de colorant on ajoute goutte à goutte, à 70°, une solution de 21 g de 2.4.5.6-tétrachloropyrimidine dans 50 ml d'acétone et on maintient le pH à 6-7 en ajoutant simultanément une solution de carbonate de sodium. La condensation achevée, on précipite le colorant par addition de chlorure de sodium, on le sépare par filtration et on le lave avec une solution de chlorure de sodium. Après séchage sous pression réduite on obtient une poudre jaune qui se dissout dans l'eau avec une coloration jaune.

Au lieu de l'acide 1-acétylamino-3-amino-benzène-4-sulfonique on peut par exemple utiliser aussi l'acide 1-nitro-3-amino-benzène-4-sulfonique. Par réduction du groupe nitro avec du sulfure de

sodium on peut ensuite obtenir également le colorant amino-azoïque correspondant.

On dissout 4 g du colorant obtenu selon l'exemple 328 dans 1 000 ml d'eau et on ajoute à la solution 20 g de carbonate de sodium. A une température de 20° on introduit dans le bain 100 g de coton et on porte la température, en trente minutes, à 40° ou à 90° suivant la composante réactive. On ajoute ensuite au bain 80 g de chlorure de sodium et on teint la marchandise pendant une heure à la même température. Pour finir on rince la teinture obtenue et on la savonne au bouillon pendant quinze minutes. On obtient ainsi une teinture d'un jaune profond qui est solide au lavage.

Si, au lieu de 21 g de 2.4.5.6-tétrachloropyrimidine, on utilise des quantités équivalentes des composés mentionnés dans la deuxième colonne du tableau XIX suivant, composés qui sont capables d'introduire un groupement doué d'une réactivité pour les fibres, et que l'on effectue la condensation avec le colorant amino-azoïque aux températures indiquées dans la troisième colonne conformément aux indications données dans le présent exemple, on obtient des colorants doués de propriétés analogues.

TABLEAU XIX

Ex. n°	Composante réactive	Température
I	II	III
		°C
329	2.4.6.-trichloro-s-triazine.....	0-10
330	2.4.6.-tribromo-s-triazine.....	0-10
331	2-méthoxy-4.6-dichloro-s-triazine.....	20-40
332	2-éthoxy-4.6-dichloro-s-triazine.....	20-40
333	2-phénoxy-4.6-dichloro-s-triazine.....	20-40
334	2-mercapto-4.6-dichloro-s-triazine.....	20-40
335	2-éthylthio-4.6-dichloro-s-triazine.....	20-40
336	2-phénylthio-4.6-dichloro-s-triazine.....	20-40
337	2-méthyl-4.6-dichloro-s-triazine.....	20-40
338	2-phényl-4.6-dichloro-s-triazine.....	20-40
339	2-amino-4.6-dichloro-s-triazine.....	20-40
340	2-méthylamino-4.6-dichloro-s-triazine.....	20-40
341	2-butylamino-4.6-dichloro-s-triazine.....	20-40
342	2-diéthylamino-4.6-dichloro-s-triazine.....	20-40
343	2-(β-hydroxyéthylamino)-4.6-dichloro-s-triazine.....	20-40
344	2-(β-sulfo-éthylamino)-4.6-dichloro-s-triazine.....	20-40
345	2-(N-β-sulfo-éthyl-N-méthylamino)-4.6-dichloro-s-triazine.....	20-40
346	2-phénylamino-4.6-dichloro-s-triazine.....	20-40
347	2-(N-méthyl-N-phénylamino)-4.6-dichloro-s-triazine.....	20-40
348	2-(2'-sulfo-phénylamino)-4.6-dichloro-s-triazine.....	20-40
349	2-(2'.5'-disulfo-phénylamino)-4.6-dichloro-s-triazine.....	20-40

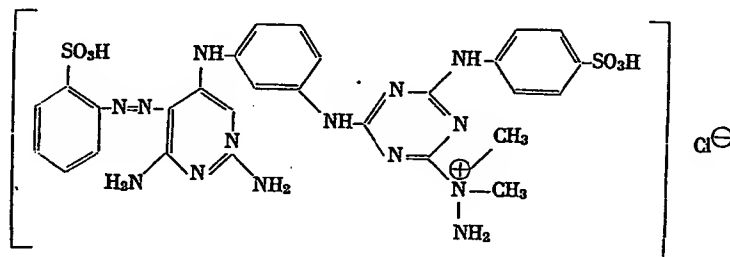
TABLEAU XIX (suite)

Ex. n°	Composante réactive	Température
I	II	III
		°C
350	2-(4'-sulfophénoxy)-4,6-dichloro-s-triazine.....	20-40
351	2-(4'-carboxyphénoxy)-4,6-dichloro-s-triazine.....	20-40
352	2-(4'-sulfophénylthio)-4,6-dichloro-s-triazine.....	20-40
353	2-cyclohexylamino-4,6-dichloro-s-triazine.....	20-40
354	2-morpholino-4,6-dichloro-s-triazine.....	20-40
355	2,4,6-trichloro-pyrimidine.....	80-90
356	2,4,6-tribromo-pyrimidine.....	80-90
357	5-méthyl-2,4,6-trichloro-pyrimidine.....	80-90
358	5-phényl-3,4,6-trichloro-pyrimidine.....	80-90
359	5-cyano-2,4,6-trichloro-pyrimidine.....	80-90
360	5-nitro-2,4,6-trichloro-pyrimidine.....	80-90
361	5-méthoxycarbonyl-2,4,6-trichloro-pyrimidine.....	80-90
362	5-nitro-2-méthyl-4,6-dichloro-pyrimidine.....	80-90
363	5-nitro-6-méthyl-2,4-dichloro-pyrimidine.....	80-90
364	2-méthylsulfonyl-4-méthyl-6-chloro-pyrimidine.....	60-80
365	2-méthylsulfonyl-4-méthyl-5,6-dichloro-pyrimidine.....	60-80
366	Chlorure de l'acide 2,4-dichloro-pyrimidine-6-carboxylique.....	20-40
367	Chlorure de l'acide 2,4,5-trichloro-pyrimidine-6-carboxylique.....	20-40
368	Chlorure de l'acide 2,4-dichloro-pyrimidine-5-carboxylique.....	0-10
369	Chlorure de l'acide 2,4-dichloro-6-méthyl-pyrimidine-5-carboxylique.....	10-20
370	Chlorure de l'acide 2,3-dichloro-quinazoline-6-carboxylique.....	40-60
371	Chlorure de l'acide 2,3-dichloro-quinazoline-6-sulfonique.....	40-60
372	Chlorure de l'acide 2,4-dichloro-quinazoline-6-carboxylique.....	40-60
373	Chlorure de l'acide 2,4-dichloro-quinazoline-7-carboxylique.....	40-60
374	Chlorure de l'acide 1,4-dichloro-phthalazine-6-carboxylique.....	20-40
375	Chlorure de l'acide β - [4,5 - dichloro-pyridazonyl - (1)] - propionique.....	20-40
376	Chlorure d'acide de la 1-(4'-carboxyphényl)-4,5-dichloro-pyridazone-(6)].....	20-40
377	2-éthylamino-4-(N-chloroformyl-N-éthylamino)-6-chloro-s-triazine.....	20-30
378	2-diméthylamino-4-(N-chloroformyl-N-méthylamino)-6-fluoro-s-triazine.....	0-20
379	2-(N-méthyl-N-phénylamino)-4-(N-chloroformyl-N-méthylamino)-6-chloro-s-triazine.....	20-30
380	2-méthoxy-4-(N-chloroformyl)-N-éthylamino)-6-chloro-s-triazine.....	20-30
381	2-phénoxy-4-(N-chloroformyl-N-méthylamino)-6-chloro-s-triazine.....	20-30
382	2-morpholino-4-(N-chloroformyl-N-méthylamino)-6-bromo-s-triazine.....	20-30
383	2-méthylthio-4-(N-chloroformyl-N-méthylamino)-6-chloro-s-triazine.....	20-30
384	2-phénylthio-4-(N-chloroformyl-N-éthylamino)-6-chloro-s-triazine.....	20-30
385	2-butylamino-4-(N-chloroformyl-N-butylamino)-6-chloro-s-triazine.....	20-30
386	Chlorure de l'acide 2,2,3,3-tétrafluoro-cyclobutane-carboxylique.....	20-40
387	Chlorure de l'acide β 2,2,3,3-tétrafluoro-cyclobutane-acrylique.....	20-50
388	Chlorure de l'acide 2-chloro-benzothiazole-5-carboxylique.....	30-50
389	Chlorure de l'acide 2-chloro-benzothiazole-5-sulfonique.....	30-50
390	Chlorure de l'acide 2-chloro-benzoxazole-5-carboxylique.....	30-50
391	Chlorure de l'acide 2-chloro-benzoxazole-5-sulfonique.....	30-50
392	Chlorure de l'acide 3-nitro-4-fluoro-benzène-1-carboxylique.....	20-40
393	Chlorure de l'acide 3-nitro-4-fluoro-benzène-1-sulfonique.....	20-40
394	Chlorure de l'acide 3-nitro-6-fluoro-benzène-1.....	20-40
395	Chlorure de l'acide 3-nitro-6-fluoro-benzène-1-sulfonique.....	20-40
396	Chlorure de l'acide 3-nitro-4-chloro-benzène-1-carboxylique.....	20-40
397	Chlorure de l'acide 3-nitro-6-chloro-benzène-1-carboxylique.....	20-40

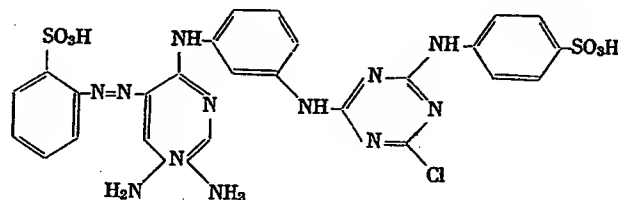
TABLEAU XIX (suite et fin)

Ex.	Composante réactive	Température
I	II	III
		°C
398	Chlorure de l'acide 3-méthyl-sulfonyl-4-fluoro-benzène-1-carboxylique.....	20-40
399	Chlorure de l'acide 3-phénylsulfonyl-4-fluoro-benzène-1-sulfonique.....	20-40
400	Chlorure de chloracétyle.....	20-40
401	Chlorure de l'acide β - chloro-propionique.....	20-40
402	Chlorure de l'acide α,β -dichloro-propionique.....	20-40
403	Chlorure de l'acide α,β -dibromo-propionique.....	20-40
404	Chlorure de l'acide α - chloracrylique.....	20-40
405	Chlorure de l'acide β -chloracrylique.....	20-40
406	Chlorure de l'acide α,β,β -trichloracrylique.....	20-40
407	Anhydride de l'acide chloro-maléique.....	50-70
408	Chlorure de l'acide β -chloro-crotonique.....	30-50
409	Chlorure de l'acide propiolique.....	20-40

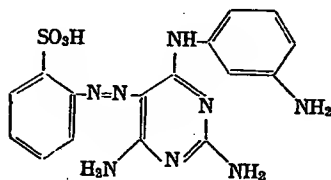
Exemple 410 :



On dissout dans 1 000 ml d'eau, à un pH de 7,67 g du colorant répondant à la formule suivante :



colorant que l'on a obtenu par condensation du colorant amino-mono-azoïque de formule :



avec la 2-(4'-sulfophényl-amino)-4,6-dichloro-s-triazine. A cette solution on ajoute goutte à goutte, à

25°, 8 g de N.N-diméthyl-hydrazine, le pH montant alors à environ 9,5. Lorsque la réaction est terminée on porte à nouveau la solution du colorant à pH 7 avec de l'acide chlorhydrique dilué, on précipite le nouveau colorant par addition de chlorure de sodium, on le sépare par filtration, on le lave avec une solution de chlorure de sodium et on le sèche à 40-50° sous pression réduite. Il se présente sous forme d'une poudre jaune qui se dissout dans l'eau avec une coloration jaune.

On foularde du coton, à 20°, avec une solution aqueuse à 2 % de ce colorant, solution qui renferme en outre, par litre, 20 g de carbonate de sodium

et 200 g d'urée, on sèche la marchandise imprégnée, puis on la chauffe à 110° pendant cinq minutes et finalement on la savonne au bouillon pendant trente minutes. On obtient ainsi une teinture jaune, pure et intense.

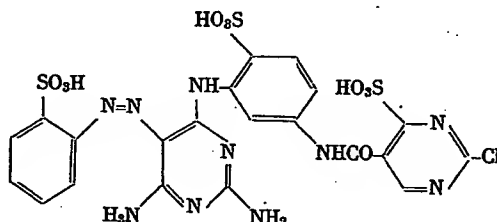
Si l'on condense le colorant amino-mono-azoïque du présent exemple non plus avec la 2-(4'-sulfophényl-amino)-4,6-dichloro-s-triazine mais avec des quantités équivalentes de 2,4,6-trichloro-s-triazine, de 2,4,6-trichloro-pyrimidine, de 2,4,5,6-tétrachloro-pyrimidine, de chlorure de l'acide 2,4-dichloro-pyrimidine-5-carboxylique, de chlorure de l'acide 2,4-dichloro-pyrimidine-6-carboxylique ou de 2-éthylamino-4-(N-chloroformyl-N-éthylamino)-6-chloro-s-triazine et que l'on fasse réagir ce composé avec des quantités équivalentes de l'un des corps suivants :

- a. N.N-diméthyl-hydrazone de l'acétone,
- b. Triméthylamine,
- c. N.N-diméthyl-N-éthylamine,

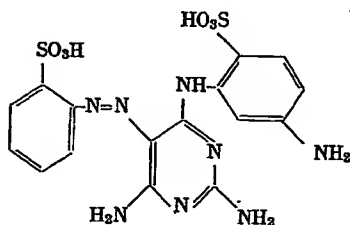
- d. N.N-diméthyl-N-β-hydroxyéthyl-amine,
- e. N.N-diméthyl-N-allyl-amine,
- f. N.N-diméthyl-N-benzylamine,
- g. N.N-diméthyl-N-cyclo-hexylamine,
- h. N-méthyl-pyrrolidine,
- i. N-méthyl-morpholine,
- j. N.N-diméthyl-hydrazine,
- k. N-amino-pipéridine,
- l. N-amino-morpholine,
- m. Pyridine,
- n. 3-méthyl-pyridine ou,
- o. 1,4-diaza-bicyclo[2.2.2] octane.

selon les indications données dans le présent exemple, on obtient des colorants réactifs qui donnent, sur fibres cellulosiques ou sur fibres de polyamides, par les procédés de teinture usuels pour ces colorants, par exemple par celui qui a été décrit dans le présent exemple, des teintures jaunes ayant une bonne solidité au mouillé.

Exemple 411 :



On dissout à neutralité dans 1 000 ml d'eau 48 g du colorant répondant à la formule suivante :



colorant que l'on a obtenu par copulation du diazoïque de l'acide 1-aminobenzène-2-sulfonique avec la 2,6-diamino-4-(3'-amino-6'-sulfophénylamino)-pyrimidine. A cette solution de colorant on ajoute goutte à goutte, à 0-10°, une solution de 23 g de chlorure de l'acide 2,4-dichloro-pyrimidine-5-carboxylique dans 50 ml d'acétone, puis on maintient le pH à 6 en ajoutant simultanément une solution de carbonate de sodium. On agite le mélange réactionnel jusqu'à ce qu'on ne puisse plus déceler de groupes amino diazotables, on ajoute 12,6 g

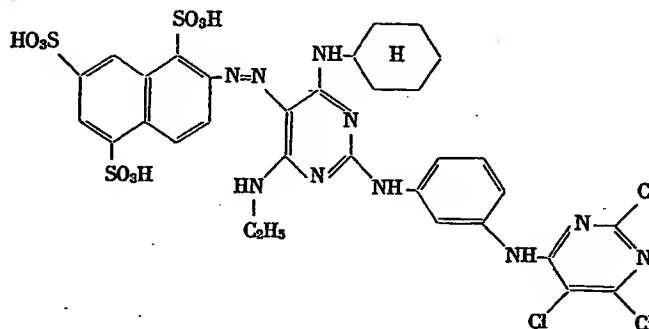
de sulfite de sodium à la température ambiante et on agite jusqu'à ce que le pH ne varie plus. On relargue par du chlorure de sodium le colorant qui vient de se former, on le sépare par filtration on le lave avec une solution de chlorure de sodium et on le sèche à 40-50° sous pression réduite. Il correspond à peu près à la première des formules représentées plus haut. Il se dissout dans l'eau en donnant une coloration jaune et il tient le coton, par les procédés couramment appliqués pour les colorants réactifs, en nuances jaunes ayant une bonne solidité au mouillé.

Si l'on utilise, au lieu des 23 g de chlorure de l'acide 2,4-dichloro-pyrimidine-5-carboxylique, une quantité égale de chlorure de l'acide 2,4-dichloro-pyrimidine-6-carboxylique et qu'on opère par ailleurs de la même façon, on obtient un colorant dont les propriétés de solidité sont analogues mais dont la réactivité est plus faible.

On obtient d'autres colorants ayant eux aussi une réactivité plus faible en utilisant 19,6 g du sel sodique de l'acide 1-hydroxy-benzène-4-sulfonique, 17,7 g du sel sodique du 1-mercapto-4-nitrobenzène ou 19,5 g d'acide 1-amino-benzène-4-

sulfonique au lieu de 12,6 g de sulfite de sodium et en opérant par ailleurs dans les mêmes conditions réactionnelles que dans le présent exemple.

Exemple 412 :



On dissout à neutralité 38,3 g d'acide 2-naphtylamine-1.5.7-trisulfonique dans 300 ml d'eau et, à 0-5°, on diazote avec 25 ml d'acide chlorhydrique à 30 % et 6,9 g de nitrite de sodium. La solution du sel de diazonium, dont le pH a été porté à 4,5 avec du carbonate de sodium, est ensuite versée dans une suspension de 35,5 g de 2-(3'-nitro-phénylamino)-4-cyclohexylamino-6-éthylamino-pyrimidine dans 900 ml d'eau et 20 g de bicarbonate de sodium. La copulation terminée on porte à 9 le pH de la solution du colorant et on l'introduit ensuite lentement, à 70-80°, dans une solution de 14 g de sulfure de sodium dans 100 ml d'eau. On réduit à cette température jusqu'à ce qu'on ne puisse plus déceler de composé nitré, on ajoute 40 g de bicarbonate de sodium à la solution de colorant refroidie et on en élimine le soufre qui a précipité. On précipite totalement le colorant par addition de chlorure de sodium, on le sépare par filtration, on le lave avec une solution de chlorure de sodium et on le dissout à nouveau dans 700 ml d'eau. Après avoir ajouté 20 g de 2.4.5.6-tétrachloro-pyrimidine on chauffe à 80-90° et on condense cette température jusqu'à ce qu'on ne puisse plus déceler de groupes amino libres.

Après refroidissement on précipite complètement le nouveau colorant par addition de chlorure de sodium, on le sépare par filtration, on le lave avec une solution de chlorure de sodium et on le sèche à 60-70° sous pression réduite. Il se présente sous forme d'une poudre orange jaune qui se dissout dans l'eau avec une coloration jaune et qui teint le coton, par exemple par le procédé décrit à l'exemple 410, en nuances jaunes qui sont solides au mouillé.

On obtient des colorants doués de propriétés analogues en utilisant, au lieu des 35,5 g de 2-(3'-nitro-phénylamino) - 4 - cyclohexylamino - 6 - éthylamino-pyrimidine, des quantités égales de 2-cyclohexylamino-4-(3'-nitrophénylamino)-6 - éthylami-

no-pyrimidine ou de 2-éthylamino-4-(3'-nitro-phénylamino)-6-cyclohexylamino-pyrimidine et en opérant par ailleurs de la même façon que dans le présent exemple.

Les trois composantes de copulation 3'-nitrophénylamino-cyclohexylamino - éthylamino - pyrimidiniques dont il est fait usage à l'exemple 412 se prépare de la manière exposée ci-dessous.

A. On dissout 82,8 g de m-nitro-aniline dans un mélange de 750 g d'eau et 750 ml d'acétone. On ajoute ensuite goutte à goutte 110 g de 2.4.6-trichloro-pyrimidine, en solution dans 100 ml d'acétone, en même temps qu'une solution aqueuse 10-n d'hydroxyde de sodium, de telle façon que le pH du mélange réactionnel reste constamment entre 4 et 6. On continue ensuite d'agiter le mélange réactionnel pendant deux heures et demie jusqu'à ce que la réaction soit terminée et qu'un produit de condensation ait précipité. On sépare ce précipité du liquide réactionnel en filtrant.

Le produit recueilli est constitué d'un mélange d'environ 75 % en poids de 4-(3'-nitrophénylamino)-2.6-dichloro-pyrimidine et d'environ 25 % en poids de 2-(3'-nitrophényl-amino)-4.6-dichloro-pyrimidine. On dissout ce mélange dans 2 000 ml de 1.2-dichlorobenzène chauffé à 80° : après refroidissement, 112 g de l'isomère 4-(3'-nitrophénylaminé) cristallisent (point de fusion : 233°).

La liqueur mère contient alors de petites quantités de l'isomère (4-3'-nitrophénylaminé) et, comme principal constituant, l'isomère 2-(3'-nitrophénylaminé) que l'on peut isoler.

B. On dissout 57 g de 4-(3'-nitrophénylamino)-2.6-dichloro-pyrimidine obtenue selon A.), dans 100 ml de dioxanne, puis on ajoute à la solution 160 ml d'eau. A la suspension obtenue on ajoute 30 g d'éthylamine dans 30 ml d'eau on chauffe le mélange réactionnel à 85-90° pendant vingt-quatre heures tout en agitant. On continue d'agiter jusqu'à

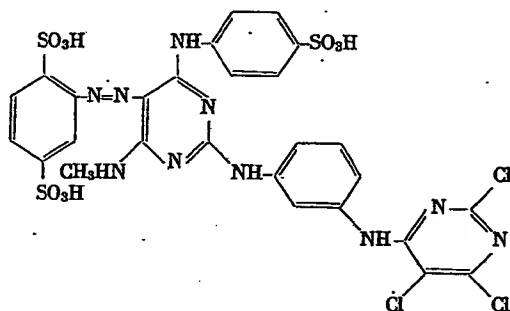
ce que le mélange ait repris la température ambiante. Le produit qui précipite est la 4-(3'-nitrophénylamino)-2-éthylamino-6-chloro-pyrimidine techniquement pure, que l'on sépare par filtration et sèche.

C. A 58 g de ce produit on ajoute de la cyclohexylamine non diluée, en une quantité supérieure à la quantité stoechiométrique. On chauffe le mélange à 140-150°, dans un récipient fermé, pendant deux heures sous agitation. On obtient la 4-(3'-nitrophénylamino)-2-éthylamino-6-cyclohexylamino-pyrimidine de consistance sirupeuse, que l'on peut utiliser directement comme composante de copulation pour la préparation du colorant de l'exemple 412.

D. On évapore à siccité la liqueur mère obtenue sous A et on obtient ainsi environ 25 g de 2-(3'-nitrophényl-amino)-4.6-dichloro-pyrimidine brute. Le produit fond à une température allant de 162 à 190°. Après avoir recristallisé le produit brut dans 500 ml de ligroïne on obtient, après refroidissement, le produit pur tandis qu'une petite quantité des isomères 2-(3'-nitrophénylaminé) et 4-(3'-nitrophényl-aminé) reste dans la liqueur mère constituée de ligroïne.

E. On répète ensuite le stade opératoire B mais

Exemple 413 :



On dissout 63 g de 2-(3'-nitrophénylamino)-4-(4'-sulfophénylamino)-6-méthylamino-pyrimidine sous forme de son sel sodique dans 1 500 ml d'eau et on ajoute lentement goutte à goutte la solution obtenue, à 90°, à un mélange, agité énergiquement, de 40 g de poudre de fer et 12 ml d'acide acétique dans 400 ml d'eau. Lorsqu'on a fini d'ajouter la solution on réduit pendant encore deux heures. On laisse la température tomber à 70-80° et on ajoute au mélange réactionnel, avec précaution, du carbonate de sodium solide jusqu'à ce qu'une prise d'essai donne une coloration légèrement rose sur le papier à la phénol-phtaléine. Au bout de quinze minutes on filtre le mélange de réduction, on ajoute de l'acide chlorhydrique au filtrat jusqu'à ce qu'il ait une réaction acide au congo, on sépare par filtration l'amine qui a précipité, on la lave avec une solution de chlorure de sodium et on la sèche à 60-70° sous pression réduite.

en utilisant, comme corps de départ, 57 g de 2-(3'-nitro-phénylamino)-4.6-dichloro-pyrimidine. Après refroidissement à la température ambiante, 40 g de 2-(3'-nitrophénylamino)-4-éthylamino-6-chloro-pyrimidine techniquement pure précipite : on sépare ce composé par filtration et on le sèche.

F. Avec ce produit intermédiaire on répète le stade opératoire C et on obtient ainsi un produit sirupeux constitué de 2-(3'-nitrophénylamino)-4-éthyl-amino-6-cyclo-hexylamino-pyrimidine que l'on utilise directement comme composante de copulation dans l'exemple 412.

G. On répète le stade opératoire A. en utilisant 59,4 g de cyclohexylamine au lieu de 82,8 g de m-nitro-aniline. Du mélange de deux isomères formés on isole, comme déjà décrit, la 2-cyclohexylamino-4.6-dichloro-pyrimidine, après quoi on répète les étapes opératoires E et F en utilisant l'isomère cité en dernier lieu comme corps de départ pour l'étape E. On obtient la 2-cyclohexylamino-4-(3'-nitro-phénylamino)-6-éthylamino-pyrimidine que l'on peut utiliser directement comme composante de copulation dans l'exemple 412.

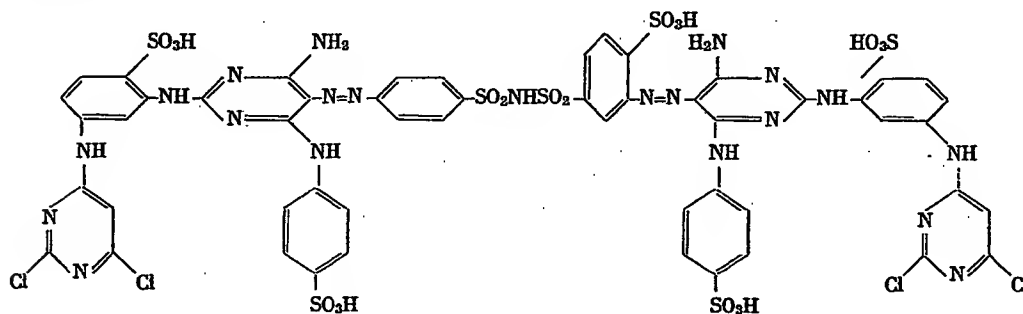
On dissout ensuite 38 g de 2-(3'-aminophényl-amino)-4-(4'-sulfophénylamino)-6-méthylamino-pyrimidine à neutralité, sous forme de sel sodique, dans 700 ml d'eau. Après cela on introduit 22 g de 2.4.5.6-tétrachloro-pyrimidine finement pulvérisée, à 80-90° et à un pH de 7-8, et on veille à ce que le pH ne varie pas en ajoutant simultanément une solution de carbonate de sodium. On agite le mélange réactionnel jusqu'à ce qu'on ne puisse plus déceler de composé aminé diazotable, puis on laisse refroidir. On ajoute au mélange, à 20-30°, en quinze minutes, 25,3 g d'une solution diazoïque obtenue à partir de l'acide 1-aminobenzène-2.5-disulfonique. Par addition goutte à goutte d'une solution de carbonate de sodium on maintient le pH du mélange réactionnel entre 7 et 8 au cours de la copulation. Lorsque celle-ci est terminée on précipite totalement le nouveau colorant par addition de chlorure de sodium, on le sépare par fil-

tration et on le lave avec une solution de chlorure de sodium. Après séchage, il se présente sous forme d'une poudre jaune qui se dissout dans l'eau avec une coloration jaune.

On obtient des colorants analogues en utilisant, au lieu de 63 g de 2-(3'-nitrophénylamino)-4-(4'-sulfo-phénylamino)-6-méthylamino-pyrimidine, des

quantités égales de 2-(4'-sulfo-phénylamino)-4-(3'-nitrophénylamino)-6-méthylamino-pyrimidine ou de 2-méthylamino-4-(3'-nitrophénylamino)-6-(4'-sulfo-phénylamino)-pyrimidine et en opérant par ailleurs de la même façon que dans le présent exemple.

Exemple 414 :



On dissout à neutralité, dans 400 ml d'eau, 20,3 g d'acide 3,4'-diamino-diphényl-1,1'-disulfimide-4-sulfonique et on diazote, à 0-5°, avec 25 ml d'acide chlorhydrique à 30 % et 6,9 g de nitrite de sodium. Avec du carbonate de sodium on porte à pH 4,5 la suspension diazoïque qui est acide au congo, puis on l'introduit dans une solution de 56,7 g de 2-[6'-sulfo-3'-(2'',6'')-dichloro-pyrimidyl-4''-amino]-phénylamino]-4-(4'-sulfo-phénylamino)-6-amino-pyrimidine dans 1 000 ml d'eau (à l'état de sel sodique). En ajoutant simultanément une solution de carbonate de sodium on veille à ce que le pH du mélange réactionnel ne tombe pas au-dessous de 8. La copulation terminée, on fait précipiter le colorant par addition de chlorure de

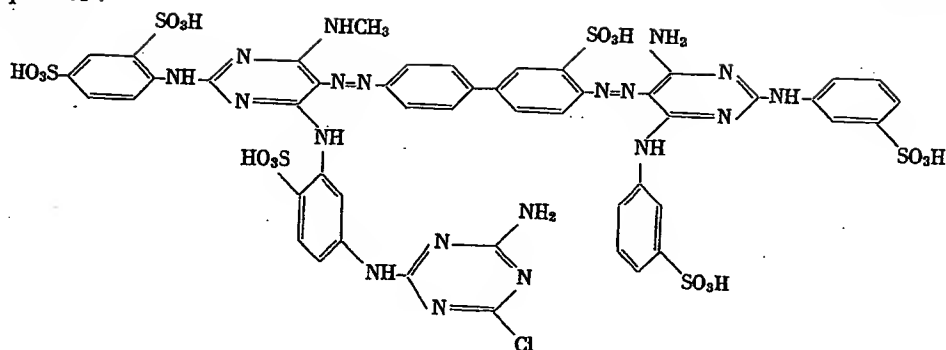
sodium, on le sépare par filtration et on la lave avec une solution de chlorure de sodium. Après séchage à 60-70° sous pression réduite, le colorant se présente sous forme d'une poudre jaune qui se dissout dans l'eau avec une coloration jaune. On teint du coton avec ce colorant, par exemple par le procédé décrit à l'exemple 410, en nuances jaunes ayant une bonne solidité au mouillé.

On obtient des colorants réactifs jaunes ayant des propriétés analogues en utilisant, au lieu des composantes mentionnées dans le présent exemple, la quantité équivalente des composantes de tétrazotation et de copulation citées dans le tableau XX ci-dessous et en opérant par ailleurs de la même façon.

TABLEAU XX

Ex. n°	Composante de tétrazotation	Composante de copulation
415	2,3'-diamino-diphényl-1,1'-disulfimide.....	2 - [6' - sulfo - 3' - (2'',5'',6'')-trichloro - pyrimidyl - 4'' - amino) - phénylamino] - 4 - (2',4' - disulfo-phénylamino)-6-méthylamino-pyrimidine.
416	3,3'-diamino-diphényl-sulfone.....	<i>Idem.</i>
417	4,4'-diamino-diphényl-méthane.....	<i>Idem.</i>
418	4,4'-diamino-diphényl-cétone.....	<i>Idem.</i>
419	Acide 3,3'-diamino-diphényl-1,1'-disulfimide-4'-sulfonique.	2 - [3' - (2'',5'',6'') - trichloro - pyrimidyl - 4'' - amino) - phénylamino] - 4 - (2',5' - disulfo-phénylamino) - 6 - amino-pyrimidine.
420	2,3'-diamino-4-chloro-diphényl-1,1'-disulfimide.....	<i>Idem.</i>
421	2,2'-diamino-4,4'-dichloro-diphényl-sulfure.....	<i>Idem.</i>
422	2,2'-diamino-4,4'-dichloro-diphényl-sulfoxyde.....	<i>Idem.</i>
423	Acide 4,4'-diamino-diphényle-3-sulfonique.....	<i>Idem.</i>

Exemple 424 :



On dissout dans 500 ml d'eau 30,6 g d'acide 4-acétylamino - 4' - amino - diphenyle - 3' - sulfonique sous forme de son sel sodique et, à 0-5°, on diazote avec 25 ml d'acide chlorhydrique à 30 % et 6,9 g de nitrite de sodium. Après avoir porté la suspension du diazoïque à un pH de 4,5 avec une solution de carbonate de sodium on l'introduit par portions dans une solution de 43 g de 2-(3'-sulfophényl-amino) - 4 - (3' - sulfophényl - amino) - 6 - amino - pyrimidine dans 800 ml d'eau en même temps qu'on ajoute 20 g de carbonate de sodium. Lorsque la copulation est terminée on ajoute au mélange de copulation une quantité de soude caustique telle qu'il se forme une solution à 5 % de NaOH et on chauffe à 70-80° jusqu'à ce que la saponification du colorant acétylaminé soit complète. Après refroidissement on neutralise le mélange réactionnel avec de l'acide chlorhydrique. On précipite le colorant par addition de chlorure de sodium, on le sépare par filtration, on le lave avec une solution de chlorure de sodium et on le sèche à 60-70° sous pression réduite.

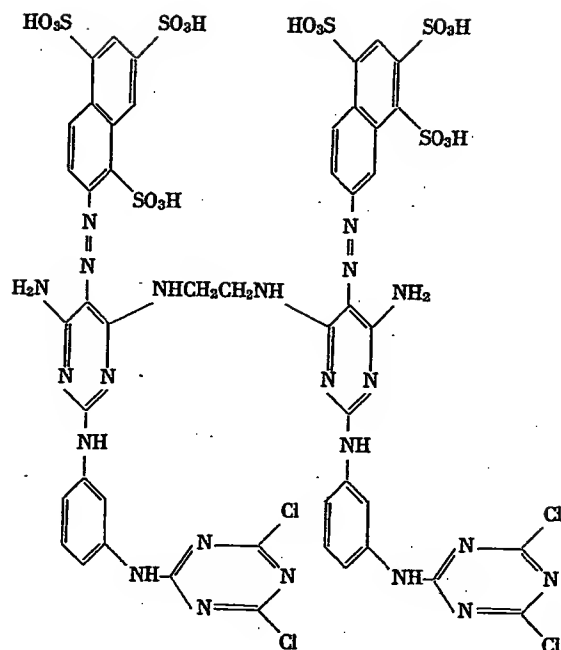
On dissout à neutralité, dans 900 ml d'eau, 35,6 g du colorant amino-mono-azoïque ainsi obtenu, on ajoute 3,5 g de nitrite de sodium, puis on introduit goutte à goutte la solution jaune ainsi

obtenue dans 15 ml d'acide chlorhydrique 10-n dilué avec 200 ml d'eau. On introduit ensuite lentement le mélange de diazotation, qui a une teinte jaune et qui est acide au congo, dans une suspension neutre de 33,7 g de 2-(2'.4'-disulfophénylamino) - 4 - [6' - sulfo - 3' - (4'' - chloro - 6'' - amino - 1'''.3'''.5'' - triazinyl - 2'' - amino) - phénylamino]-6-méthylamino-pyrimidine dans 500 ml d'eau et on copule à pH 8 en ajoutant du carbonate de sodium. On précipite complètement le nouveau colorant par addition de chlorure de sodium, on le sépare par filtration, on le lave avec une solution de chlorure de sodium et on le sèche à 60° sous pression réduite. Il se présente sous forme d'une poudre jaune qui se dissout dans l'eau avec une coloration jaune et qui teint le coton, par le procédé décrit à l'exemple 410, en nuances jaunes ayant une bonne solidité au mouillé.

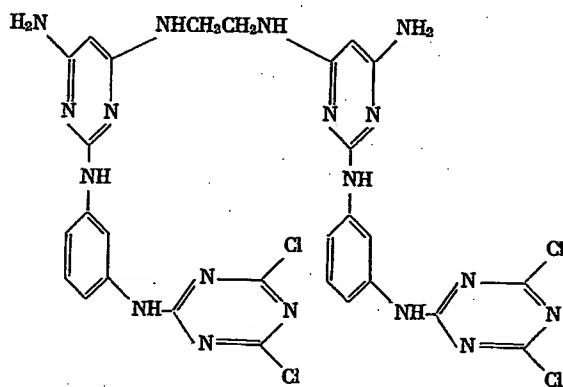
On obtient d'autres colorants disazo-pyrimidiniques jaunes ayant des propriétés analogues en utilisant, au lieu des composantes mentionnées ci-dessus, des quantités équivalentes des composantes de diazotation et des premières et secondes composantes de copulation citées dans le tableau XXI ci-dessous et en opérant par ailleurs de la même façon que dans le présent exemple.

TABEAU XXI

Ex. n°	Composante de diazotation	Première composante de copulation	Seconde composante de copulation
425	Acide 3-acétylamino-3'-aminodiphényl-1,1'-disulfimide - 4' - sulfonique.	2 - (4' - sulfophényl - amino) - 4 - (4' - sulfophénylamino) - 6 - amino - pyrimidine.	2 - (2'. 4' - disulfophénylamino) - 4 - [3' - (2''. 5''. 6'' - trichloro - pyrimidyl - 4'' - amino) - phénylamino] - 6 - aminopyrimidine.
426	Acide 4 - acétylamino - 4' - amino - diphenyle - 3' - sulfonique.	Idem.	Idem.
427	Idem.	Idem.	Idem.
428	Idem.	2 - (3' - sulfophénylamino) - 4 - (3' - sulfophénylamino) - 6 - (3' - sulfophénylamino) - pyrimidine.	2 - (2'. 4' - disulfophénylamino) - 4 - [3' - (4''. 6'' - di - chlorotriazinyl - 2'' - amino) - phényl - amino] - 6 - amino - pyrimidine.
429	Acide 3-acétylamino-3'-aminodiphényl-1,1'-disulfimide-4'-sulfonique.	Idem.	2 - [4' - (2''. 6'' - dichloro - pyrimidyl - 4'' - amino) - phénylamino] - 4 - (4' - sulfophényl - amino) - 6 - méthyl - amino - pyrimidine.

Exemple 430 :

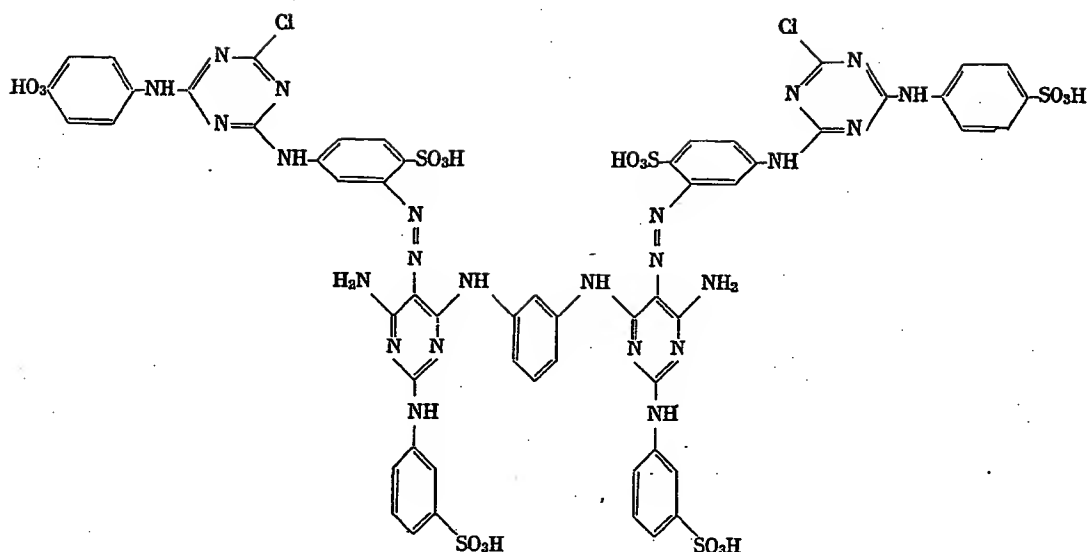
On dissout 37,7 g de composé répondant à la formule suivante.



dans 500 ml d'acétone et on ajoute à la solution 500 ml d'eau et 20 g de bicarbonate de sodium. Dans ce mélange réactionnel on verse une solution de 38,3 g d'acide 2-naphtylamine-1.5.7-trisulfonique diazoté et on agite le mélange jusqu'à ce que la copulation soit terminée. Par addition de chlorure de sodium on précipite le colorant formé, on le

sépare par filtration et on le lave avec une solution de chlorure de sodium. Une fois séché à 40-50° sous pression réduite il se présente sous forme d'une poudre jaune brun qui se dissout dans l'eau avec une coloration jaune et qui teint le coton, par le procédé décrit à l'exemple 410, en nuances jaunes qui sont solides au mouillé.

Exemple 431 :



On délaie 47,2 g d'acide 1-amino-3-[4'-(4'-sulfo-phénylamino) - 6' - chloro - 1'.3'.5' - triazinyl - 2' - amino] - benzène - 6 - sulfonique dans 300 ml d'eau, 300 g de glace et 25 ml d'acide chlorhydrique à 30 % et on diazote, à 0-5°, avec 6,9 g de nitrite de sodium. La suspension diazoïque, qui est acide au congo, est portée à pH 4,5 avec une solution de carbonate de sodium, puis elle est introduite par portions dans 31,8 g du sel sodique du 1.3-bis-[2' - (3'' - sulfophénylamino) - 4' - amino - pyrimidyl - (6') - amino] - benzène et 20 g de carbonate de sodium dans 700 ml d'eau. La copulation terminée, on précipite le colorant par addition de chlorure de sodium, on le sépare par filtration et on le lave

avec une solution de chlorure de sodium. Lorsqu'il a été séché à 60-70° sous pression réduite il se présente sous forme d'une poudre orange jaune qui se dissout dans l'eau avec une coloration jaune et qui teint le coton en nuances jaunes ayant une bonne solidité au mouillé.

On obtient des colorants doués de propriétés analogues en utilisant, au lieu des composantes mentionnées ci-dessus, les quantités équivalentes des composantes de diazotation et des composantes capables de copuler deux fois, qui sont citées dans le tableau XXII suivant, et en opérant par ailleurs de la même façon que dans le présent exemple.

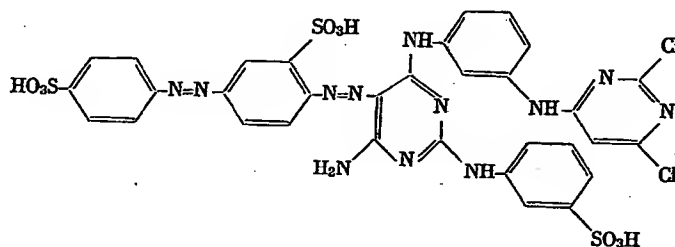
TABEAU XXII

Ex. n°	Composante de diazotation	Composante de copulation
432		1.3-bis-[2'-(4''-sulfophénylamino)-4'-aminopyrimidyl -(6')- amino] - benzène.
433		Idem

TABLEAU XXII (suite)

Ex. n°	Composante de diazotation	Composante de copulation
434		1.2-bis-[2'-(2''-5''-disulfophénylamino)-4'-amino-pyrimidyl-(6')-amino]-éthane.
435		Idem.

Exemple 436 :



On dissout à neutralité, dans 500 ml d'eau, 35,7 g d'acide 4 - amino - azo - benzène - 3.4' - disulfonique et on diazote, à 0-5°, avec 25 ml d'acide chlorhydrique à 30 % et 6,9 g de nitrite de sodium. On introduit ensuite la suspension diazoïque obtenue, à la température ambiante, dans une suspension aqueuse de 51,9 g de 2-(3'-sulfophénylamino) - 4 - [3' - (2''-6'' - dichloropyrimidyl - 4'' - amino) - phénylamino] - 6 - amino - pyrimidine et 30 g de carbonate de sodium. Le colorant précipite partiellement dans le mélange de copulation. On le précipite totalement par addition de chlorure de sodium, on le sépare par filtration, on le lave avec une solution de chlorure de sodium et on le sèche. Il teint le coton et la cellulose régénérée en nuances rouge tirant sur le jaune qui ont une bonne solidité au mouillé.

On obtient des colorants disazoïques doués de propriétés analogues en utilisant, au lieu des composantes mentionnées ci-dessus, les quantités équivalentes des composés amino-azoïques et des compo-

santes de copulation cités dans le tableau XXIII suivant et en opérant par ailleurs comme décrit dans le présent exemple.

(Voir tableau page ci-contre)

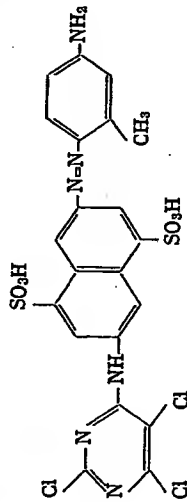
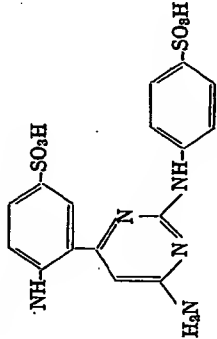
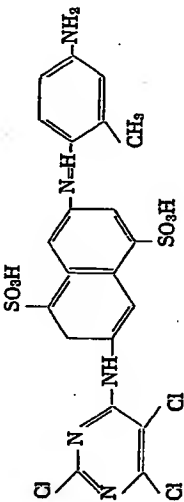
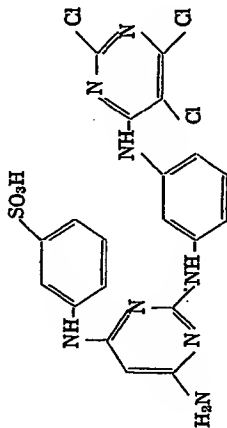
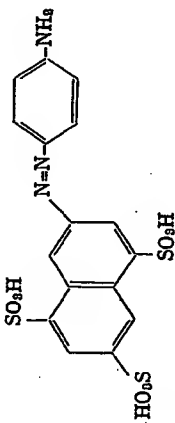
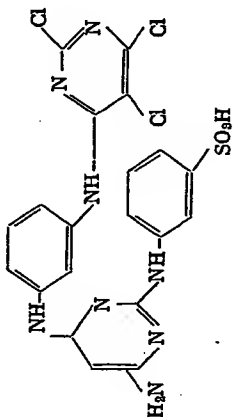
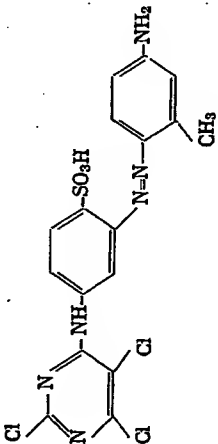
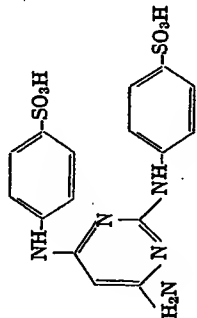
Exemple 441 :

Dans un bain de teinture contenant, dans 500 ml d'eau, 1 g du colorant obtenu à l'exemple 1, 5 g de sulfate de sodium et 3 ml d'acide acétique à 40 % on introduit, à 50°, 100 g d'une laine bien humectée, on porte le bain au bouillon en 15 minutes et on le maintient à l'ébullition pendant encore 1 heure. Avec un épuisement total du bain on obtient une teinture sur laine de nuance jaune très pure, qui se signale par une bonne solidité à la lumière et par d'excellentes solidités au mouillé.

Exemple 442 :

Dans un bain de teinture renfermant, dans 5 000 ml d'eau, 1 g du colorant obtenu à l'exemple 188 et 3 ml d'acide formique à 85 % on introduit, à 40°, 100 g d'un tricot de « Banlon ». Tout en brassant convenablement on porte le bain au bouillon en

TABLEAU XXII

Exemple N°	Composé amino-azoïque	Composante de copulation	Nuance
437			Jaune tirant sur le rouge
438			Idem
439			Idem
440			Idem

30 minutes et on teint pendant 1 heure au point d'ébullition. La marchandise teinte est ensuite soigneusement rincée et séchée. On obtient une teinture pure, d'un jaune brillant, qui est intense, parfaitement unie et, surtout, non striée et qui, de plus, présente une bonne solidité à la lumière, à l'eau, à la transpiration, au frottement et au lavage à 50°.

Exemple 443 :

Dans un bain de teinture contenant, dans 5 000 ml d'eau, 1 g du colorant obtenu à l'exemple 265, 2 g d'un produit fortement hydroxy-éthylé, obtenu à partir d'une polyamine et de l'oxyde de styrène ainsi que 3 g de sulfate d'ammonium on introduit, à 40°, 100 g d'un tissu de Perlon. Tout en brassant convenablement on chauffe le bain à 120° en 30 minutes dans un récipient fermé et on teint pendant 1 heure à cette température. Après refroidissement on rince la marchandise teinte, d'abord à l'eau chaude, puis à l'eau froide, et on la sèche. On obtient de cette façon une teinture écarlate, intense brillante et parfaitement unie, qui a de très bonnes propriétés de solidités à la lumière, au frottement, à la transpiration et au lavage.

RÉSUMÉ

La présente invention comprend notamment :

1° Un procédé de préparation de colorants azo-pyrimidiniques solubles dans l'eau, procédé selon lequel on copule des diazoïques ou des tétrazoïques de mono-amines ou de di-amines aromatiques avec 1 équivalent d'un composé 2.4.6-triamino-pyrimidinique capable de copuler en position 5 et portant éventuellement des substituants, ou avec deux équivalents de composés 2.4.6-triamino-pyrimidiniques de ce genre, identiques ou différents, ou encore avec 1 équivalent d'un tel composé 2.4.6-triamino-pyrimidinique et 1 équivalent d'une autre composante de copulation quelconque et lorsque les composantes de copulation contiennent des groupes amino diazotables, on diazote ensuite éventuellement les colorants amino-azo-pyrimidiniques obtenus et on les copule à nouveau avec une composante de copulation quelconque, les composantes mises en jeu étant choisies de telle façon que les colorants finals renferment au moins un groupe hydrosolubilisant salifiable donnant une dissociation acide dans l'eau et au moins trois noyaux non condensés l'un à l'autre.

2° Des modes d'exécution du procédé spécifié sous 1°, présentant les particularités suivantes prises séparément ou selon les diverses combinaisons possibles :

a. On copule le diazoïque d'une arylamine carbocyclique ou hétérocyclique, portant éventuellement un groupe arylazoïque, avec un composé 2.4.6-triamino-pyrimidinique capable de copuler en position 5

et portant éventuellement des substituants, composé qui porte un reste aryle sur l'azote d'au moins un groupe amino du noyau pyrimidinique;

b. On copule le tétrazoïque obtenu à partir d'un composé diamino-diphénylique dont les noyaux benzéniques sont reliés l'un à l'autre soit directement soit par l'intermédiaire d'un atome ou d'un groupe formant pont, avec 2 équivalents de composés 2.4.6-triamino-pyrimidiniques identiques, capables de copuler en position 5 et portant éventuellement des substituants, ces composés portant un reste sulfo-aryle sur l'azote d'au moins un groupe amino du noyau pyrimidinique;

c. On copule 2 équivalents de diazoïques identiques ou différents, dérivant d'arylamines carbocycliques ou hétérocycliques, avec une composante de copulation qui renferme deux groupements 2.4.6-triamino-pyrimidiniques capables de copuler en position 5 et portant éventuellement des substituants;

d. On copule le diazoïque d'une arylamine carbocyclique ou hétérocyclique avec un composé 2.4.6-triamino-pyrimidinique capable de copuler en position 5 et contenant, sur un azote aminé, un groupe amino-arylique diazotable, on diazote à nouveau le composé amino-azoïque obtenu et on fait réagir le produit obtenu avec une composante de copulation capable de copuler en position ortho par rapport à un groupe hydroxylique ou à un groupe amino;

e. On fait réagir un colorant azo-pyrimidinique contenant un groupe amino acylable avec un agent d'acylation dont le reste acyle contient au moins un reste éliminable à l'état d'anion dans les conditions de la teinture ou une liaison multiple pouvant donner lieu à des réactions d'addition, comme par exemple une double liaison ou triple liaison entre atomes de carbones;

f. On fait réagir un colorant azo-pyrimidinique contenant, sur un noyau benzénique, au moins un atome d'hydrogène mobile, avec un N-méthylol-amide d'acide carboxylique ou avec un dérivé fonctionnel réactif d'un tel composé méthylolique.

3° A titre de produits industriels nouveaux, les colorants 2.4.6-triamino-5-azo-pyrimidiniques hydrosolubles, éventuellement porteurs de substituants supplémentaires, colorants qui contiennent au moins un groupe hydrosolubilisant salifiable donnant une dissociation acide dans l'eau et au moins trois noyaux non condensés l'un à l'autre.

4° Les matières organiques, en particulier les matières textiles contenant des polyamides ou de la cellulose, qui ont été teintes ou imprimées à l'aide des colorants spécifiés sous 3°.

Société dite : J. R. GEIGY S. A.

Par procuration :

J. CASANOVA (Cabinet ARMENGAUD jeune)

Pour la vente des fascicules, s'adresser à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention, Paris (15°).